

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-147189

(43) 公開日 平成7年(1995)6月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/04				
C 0 9 K 11/02		A 9159-4H		
11/06		Z 9159-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 57 頁)

(21) 出願番号 特願平5-295195

(22) 出願日 平成5年(1993)11月25日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 東 久洋

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 弘中 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【目的】 酸素による劣化の進行を大幅に抑制することにより、長寿命化が図られた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供すること。

【構成】 陽極及び陰極と、それらの間に挟持された一層又は複数層の有機材料からなる層により構成された有機エレクトロルミネッセンス素子において、該素子の外表面上に保護層を設け、さらにその上に光増感剤及び被酸化性化合物を分散させた封止膜を設けてなる有機エレクトロルミネッセンス素子である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極及び陰極と、それらの間に挟持された一層又は複数層の有機材料からなる層により構成された有機エレクトロルミネッセンス素子において、該素子の外表面上に保護層を設け、さらにその上に光増感剤及び被酸化性化合物を分散させた封止膜を設けたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 被酸化性化合物が一重項酸素により酸化されるものである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略記する。）に関する。さらに詳しくは、酸素による劣化の進行を大幅に抑制することにより、長寿命化が図られた有機EL素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】自ら光を発するものとして、例えばプラズマ表示パネル（PDP）やエレクトロルミネッセンス（EL）パネルが知られている。前者のプラズマ表示パネルは、最初から大容量の平面表示デバイスを目的に開発されたもので、低圧ガス中の放電に伴って生じる発光を利用したものであり、パーソナルコンピュータなどの情報処理装置の表示デバイスとして採用されている。これに対し、後者のELパネルは、完全固体で自発光性の薄型平面表示デバイスとして期待されている。このものは、発光ダイオード（LED）と同様な半導体デバイスであるが、単結晶ではなく多結晶の薄層デバイスなので、大面積化が可能であり、コスト面でも有利である。電気的特性及び表示性能などは、該PDPに類似しているが、開発の歴史が浅く、今後期待される有望なデバイスである。

【0003】このようなEL発光素子をEL層の材質によって分類すると、無機EL層を有するものと、有機EL層を有するものとに分けられる。有機化合物におけるELは、強い蛍光を有するアントラセンなどの単結晶において、キャリア注入によるEL発光現象の発見から研究が始まり、薄膜型素子への展開がなされてきた。上記無機EL素子は、ガラス基板上に透明電極、絶縁層、発光層、絶縁層、背面電極を順次形成したのち、湿気の侵入を防止するために外囲器で密封し、さらに防湿効果を上げるために、外囲器内にシリコンオイルを封入したものが実用化されている。一方、有機EL素子は、水分あるいは酸素に極めて弱く、例えば金属電極と有機材料からなるEL層との界面が水分の影響で剥離したり、金属が酸化して高抵抗化したり、あるいは有機材料自体が水分によって変質したりして、発光を生じなくなることがあるなどの欠点を有している。そこで、このような欠点を改善するために、例えば有機EL素子を真空封入後

に、ヘリウムガス置換することにより、水分や酸素による弊害を効率よく防ぐことが試みられている（特願平3-36747号）。しかしながら、このような真空引きする構造においては、気密ケースの設計加工や真空引き後の封止工程などを必要とするため、有機EL素子の製造コストが高くなるのを免れないという問題が生じる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、酸素による劣化の進行を簡単な方法で効率よく大幅に抑制することにより、長寿命化が図られた有機EL素子を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機EL素子の酸素による劣化の進行を効率よく大幅に抑制することについて鋭意研究を重ねた結果、素子の外表面上に保護層を設け、さらにその上に、光増感剤及び被酸化性化合物を分散させた封止膜を設けることにより、EL素子の自己発光による光エネルギーで封止膜中の光増感剤が励起し、この励起された光増感剤により透過してくる酸素が活性化され、さらにこの活性化酸素が該被酸化性化合物を酸化し、その結果酸素が効率よく除去され、前記目的を達成しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、陽極及び陰極と、それらの間に挟持された一層又は複数層の有機材料からなる層により構成された有機EL素子において、該素子の外表面上に保護層を設け、さらにその上に光増感剤及び被酸化性化合物を分散させた封止膜を設けたことを特徴とする有機EL素子を提供するものである。本発明の有機EL素子について、添付図面に従って説明すると、図1は本発明の有機EL素子の一例の構成図であって、ガラス基板1上に、ITOなどの透明電極2、正孔輸送層3、有機材料からなるEL層4及び対向電極5が順次積層されており、かつこの積層構造体の外表面に保護層6が設けられ、さらにその上に封止膜7が設けられた構造を示している。

【0006】ここで、上記積層構造体の構成としては、例えば、（1）電極（陰極）／発光層／正孔注入層／電極（陽極）、（2）電極（陽極）／発光層／電子注入層／電極（陰極）、（3）電極（陽極）／正孔注入層／発光層／電子注入層／電極（陰極）、（4）電極（陽極又は陰極）／発光層／電極（陰極又は陽極）などがあるが、本発明はいずれの構成の積層構造体を有する有機EL素子に対しても適用することができる。これらの積層構造体の形状、大きさ、材質、製造方法などは該有機EL素子の用途などに応じて適宜選択されるが、本発明においては、これらについては特に制限はない。ただし、長寿命の有機EL素子を得る上からは、積層構造体の形成過程での発光層の特性劣化をできるだけ抑止することが望ましく、そのためには、発光層の形成から対向電極の

形成までを一連の真空環境下で行うのが特に好ましい。本発明においては、まず、上記積層構造体の外表面に電気絶縁性高分子化合物膜からなる保護層(図1における6)を設ける。この保護層は、少なくとも対向電極の主表面上に設けられていればよいが、積層構造体の外表面全面に設けられているのが特に好ましい。また、構造上、対向電極が発光層、正孔注入層又は電子注入層のいずれかの層の主表面の一部に設けられている有機EL素子では、少なくとも、対向電極の下地となった層の主表面のうちに対向電極が設けられていない部分上と、対向電極の主表面上とに保護層を設けることが好ましい。該保護層の材料である電気絶縁性高分子化合物は、物理蒸着法(以下、PVD法ということがある。)により成膜可能なもの、化学気相蒸着法(以下、CVD法ということがある。)により成膜可能なもの、あるいはパーフルオロアルコール、パーフルオロエーテル、パーフルオロアミンなどのフッ素系溶媒に可溶なものであればよく、特に制限はないが、透湿度の小さなものが好適である。このような電気絶縁性高分子化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0007】(1) PVD法により成膜可能な電気絶縁性高分子化合物: ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリスチレン, ポリメチルメタクリレート, ポリイミド〔2種類のモノマーを基板上に堆積させて重合させたもの、  
「テクニカルジャーナル」第30巻, 第22ページ(1988年)参照〕, ポリユリア〔2種類のモノマーを基板上に堆積させて重合させたもの「テクニカルジャーナル」第30巻, 第22ページ(1988年)参照〕, 特開昭63-18964号公報に開示されているフッ素系高分子化合物, 特開昭63-22206号公報に開示されているフッ素系高分子化合物, 特開昭63-238115号公報に開示されているフッ素系高分子化合物, ポリテトラフルオロエチレン, ポリクロロトリフルオロエチレン, ポリジクロロジフルオロエチレン, クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体, 環状構造を有する含フッ素共重合体(特願平3-129852号参照)など。

【0008】(2) CVD法〔プラズマ重合法(プラズマCVD法)〕により成膜可能な電気絶縁性高分子化合物: ポリエチレン, ポリテトラフルオロエチレン, ポリビニルトリメチルシラン, ポリメチルトリメトキシシラン, ポリシロキサンなど。

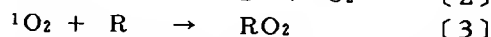
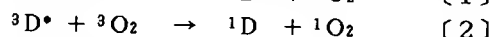
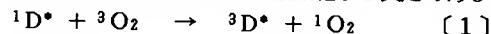
(3) パーフルオロアルコール, パーフルオロエーテル, パーフルオロアミンなどのフッ素系溶媒に可溶な電気絶縁性高分子化合物: 特開昭63-18964号公報に開示されているフッ素系高分子化合物, 特開昭63-22206号公報に開示されているフッ素系高分子化合物, 特開昭63-238115号公報に開示されているフッ素系高分子化合物, ポリクロロトリフルオロエチレン, ポリジクロロジフルオロエチレン, クロロトリフルオロ

エチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体, 環状構造を有する含フッ素系共重合体(特願平3-129852号参照)などのフッ素系高分子化合物。

【0009】該保護層は、用いる高分子化合物の種類に応じて、PVD法〔上記(1)の高分子化合物〕, CVD法〔上記(2)の高分子化合物〕, キャスト法又はスピンコート法〔上記(3)の高分子化合物〕により設けることができる。保護層の厚さは用いる材料や形成方法にもよるが、通常は10nm~100μmの範囲で選ばれる。また、保護層を設けた側を発光面とする場合には、有機EL素子からのEL光に対する透光性に優れた保護層が得られるように材料及び形成方法を選択するのが望ましい。なお、詳細については、特開平5-36475号公報に記載されている。本発明においては、このようにして設けられた保護層の上に、さらに封止膜(図1における7)が設けられる。この封止膜は、光透過性のポリマー、特に、光透過度80%以上のポリマーが好ましく、例えばエチルセルロース, ポリスチレン, 酢酸セルロース, ポリビニルアルコール, ポリカーボネート, ポリエチレン, ポリプロピレン, アクリル樹脂, ポリメチルメタクリレート(PMMA)、その他、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートの重合体などから形成され、かつ光増感剤及び被酸化性化合物を分散させたものである。

【0010】上記光透過性ポリマーを単純に積層構造体の保護層上に固着しただけでは、透過してくる酸素を防ぐことは不可能である。文献によると、酸素透過性(単位厚さの膜に単位圧力差があるとき、単位時間に単位面積当り透過する酸素のSTP体積、単位:  $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ )は、エチルセルロース  $1.99 \times 10^{-15}$ , ポリスチレン  $1.97 \times 10^{-16}$ , 酢酸セルロース  $5.85 \times 10^{-17}$ , ポリビニルアルコール  $6.68 \times 10^{-19}$  である

(J. Brandrup and E.H. Immergut編 Polymer Handbook 2nd ed., J.Wiley 1975より)ことから、どうしても透過してくる酸素を効率よく除去することが必要である。すでに公知の事実として一重項酸素による酸化反応というのが知られている。該封止膜においては、この反応は、下記の〔1〕~〔3〕式に示すように、励起状態の増感剤( $^1\text{D}^*$  又は  $^3\text{D}^*$ )が、基底状態の酸素  $^3\text{O}_2$  にエネルギー移動して、一重項酸素  $^1\text{O}_2$  を生成し、これが被酸化性化合物(R)を酸化化する反応である。



ここで、光増感剤(D)としては、例えばベンズアルデヒド, アセトフェノン, ベンゾフェノン, フルオレン, キノリン, ナフタレン, フルオレンセン, エオシン, エリスロシン, ローゼンベンガル, チオシン, スチレンブルー, クロロフィル, テトラフェニルポルフィリン, ルブレンなどが挙げられ、これらは一種用いてもよいし、二

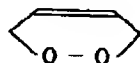
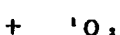
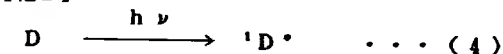
5

6

種以上を組み合わせて用いてもよい。また、該光増感剤(D)の励起状態は、保護膜下の有機EL素子の発光によりもたらされる(式〔4〕、〔5〕)。

【0011】

【化1】



\*【0012】また、上記式〔3〕の反応例としては、以下の5つの型が知られている〔「増感剤」徳丸克巳、大河原信著、講談社刊行〕。

(a) シス型1, 3-ジエンに対する1, 4付加:  $(\pi 4S + \pi 2S)$  の協奏的付加によりエンドペルオキシドを生成する。

【0013】

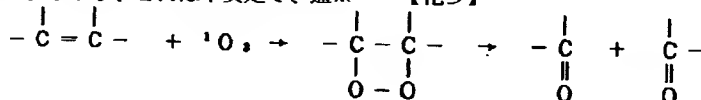
【化2】

【0014】(b) 電子豊富なオレフィンへの1, 2付加: ビニルエーテルやエナミンと  ${}^1O_2$  との反応によりジオキセタンを生成する。しかし、これは不安定で、通

※常分解して2個のカルボニル化合物を与える。

【0015】

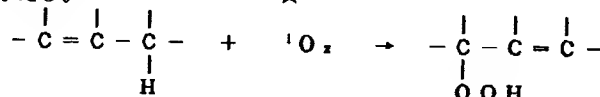
【化3】



【0016】(c) オレフィンへのene反応: アリル水素をもつオレフィンが  ${}^1O_2$  と協奏的に反応して、アリルヒドロペルオキシドを与える。

★【0017】

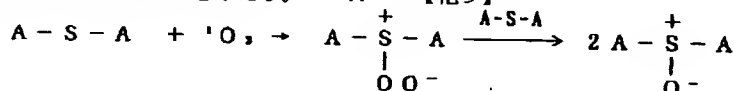
20 【化4】



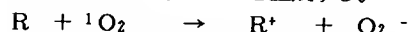
【0018】(d) スルフィドの酸化:  ${}^1O_2$  は2モルのスルフィドを酸化して、スルホキシドを与える。

☆【0019】

【化5】



【0020】(e) 電子移動反応: 酸化電位の低い基質 ( $E_o < 0.5V$ , SCE) は、極性溶媒中で  ${}^1O_2$  との電子移動により、 $O_2^-$  を生成する。

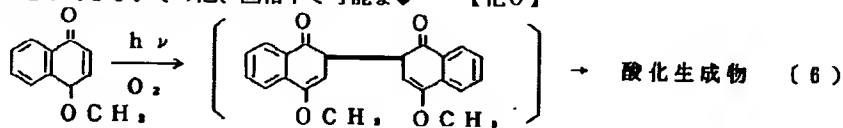


したがって、被酸化性化合物(R)としては、例えばシス型1, 3-ジエン化合物、オレフィン類、スルフィド類などを挙げるができる。その他、固相中で可能な

◆反応としては、すでにデュアル・スペクトラム法(3M社)が公知である。これは被酸化性化合物(R)として、4-メトキシ- $\alpha$ -ナフトールを用いて酸化反応を行うものであり、これによって、生成した一重項酸素が効率よく酸化に用いられる(式〔6〕)。

【0021】

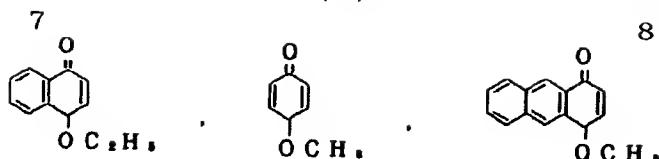
【化6】



【0022】該被酸化性化合物の具体例としては、上記の4-メトキシ- $\alpha$ -ナフトール以外に、次に示す化合物などを挙げるができる。

\*【0023】

【化7】



【0024】これらの化合物は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。該封止膜における光増感剤及び被酸化性化合物の分散量については、特に制限はないが、光透過性が光増感剤及び被酸化性化合物を用いない場合に対して50%以下にならない範囲の分散量を選ぶのが望ましい。また、分散させる場合の有機溶媒としては、用いるポリマーの溶解性に応じて適宜選択すればよい。上記光増感剤及び被酸化性化合物が分散された封止膜は、例えばキャスト法やスピンコート法などにより設けることができる。キャスト法で封止膜を形成させる場合、まず、適当な有機溶媒に光透過性ポリマーを溶解し、さらに光増感剤と被酸化性化合物を加え、次いで、この溶液を保護層が設けられた積層構造体の該保護層上に展延したのち、8~16時間程度風乾させることにより、封止膜を形成させる。乾燥時間は、一般に8時間以上であればよく、特に制限はないが、16時間を超えて乾燥させても乾燥の程度に大きな差がでないのが不適である。乾燥時間は、通常12時間程度が適当である。溶液濃度は所望の封止膜の厚さに応じて適宜選択される。

【0025】一方、スピンコート法で封止膜を形成させる場合、上記キャスト法の場合と同様にして得た溶液を、100~20,000rpm程度、好ましくは200~8,000rpmで回転させている保護層が設けられた積層構造体の該保護層上に適量滴下し、この積層構造体をそのままさらに5~60秒間程度、好ましくは10~30秒間回転させたのち、キャスト法の場合と同様にして乾燥させることにより、封止膜を形成させる。この際の溶液の滴下量は、該積層構造体の大きさにより異なるが、通常のスライドガラスの大きさ(25×75×1.1mm)の積層構造体で0.1~5ミリリットル程度、好ましくは0.5~3ミリリットルである。溶液濃度はキャスト法の場合と同様に、所望の封止膜の厚さに応じて適宜選択されるが、その範囲はキャスト法の場合より狭く、膜厚の制御や膜の均一性などの点から、1~40g/100ミリリットル、好ましくは4~20g/100ミリリットルの範囲にあるのが望ましい。このようにして形成された封止膜の厚さは、使用する材料や形成方法にもよるが、通常は10nm~100μmの範囲にあるのが好ましい。

【0026】本発明で用いる有機EL素子の有機材料としては、種々のものがある。例えば、発光材料として使用可能な有機化合物としては、特に限定はないが、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイ\*50

\*ド化合物、スチリルベンゼン系化合物などを挙げることができる。具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に記載のものが挙げられる。

その代表例としては、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール; 4, 4'-ビス(5, 7-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン; 4, 4'-ビス(5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン; 2, 5-ビス(5, 7-*tert*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 2, 5-ビス[5- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル]-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 2, 5-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4-ジフェニルチオフエン; 2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル; 5-メチル-2-[2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾオキサゾリル; 2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1, 2-d]オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2, 2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール; 2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。さらに他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971, 628~637頁及び640頁に列挙されている。前記金属キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報記載のものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム; ビス(8-キノリノール)マグネシウム; ビス(ベンゾ[*f*]-8-キノリノール)亜鉛; ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド; トリス(8-キノリノール)インジウム; トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム; 8-キノリノールリチウム; トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム; ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム; ポリ(亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン)などの8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビンドリジオンなどが挙げられる。

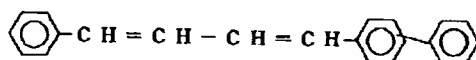
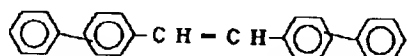
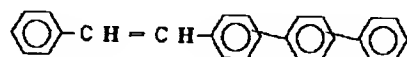
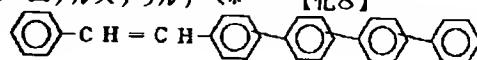
【0027】また、スチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号や欧州特許第0


373582号に記載のものをい用いることができる。その代表例としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン; 1, 4-(3-メチルスチリル)ベンゼン; 1, 4-ビス-(4-メチルスチリル)ベンゼン; ジスチリルベンゼン; 1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン; 1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベ\*

\*ンゼン; 1, 4-ビス(2-メチルスチリル)2-メチルベンゼン; 1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなどが挙げられる。さらに、下記式で表わされる化合物も挙げるができる。

【0028】

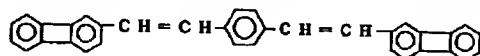
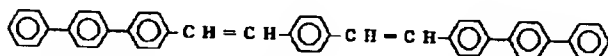
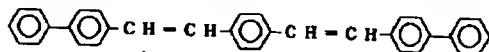
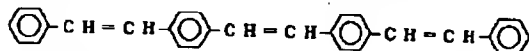
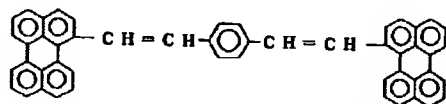
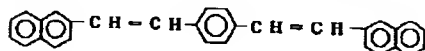
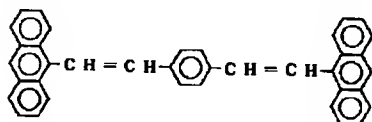
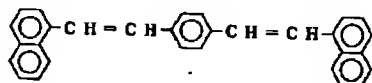
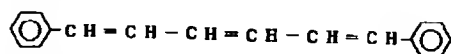
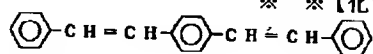
【化8】



〔なお、上記式において  で表わされる基は、p-フェニレン基、m-フェニレン基またはo-フェニレン基のいずれでもよい。〕

【0029】

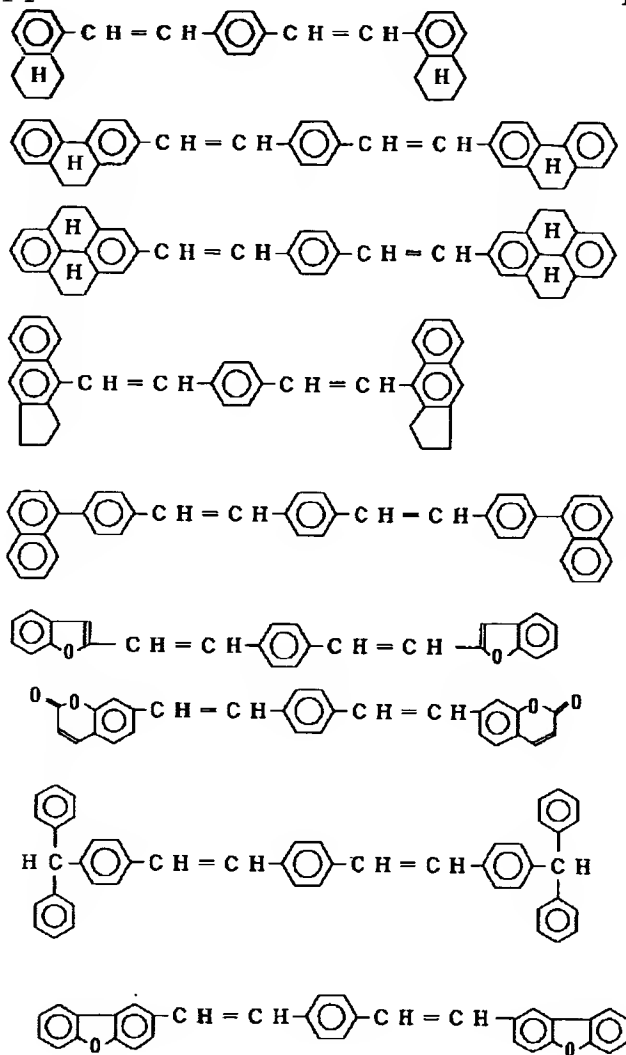
※ ※【化9】

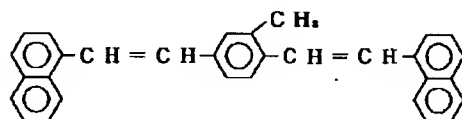
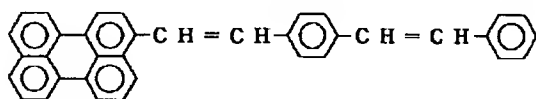
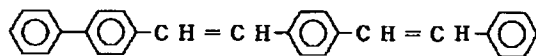
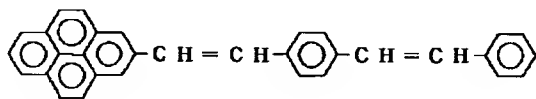
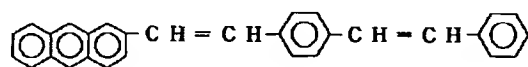
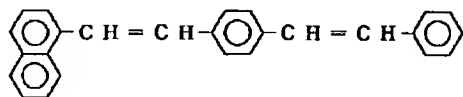
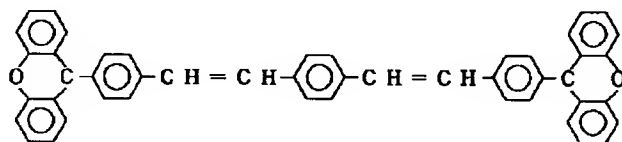
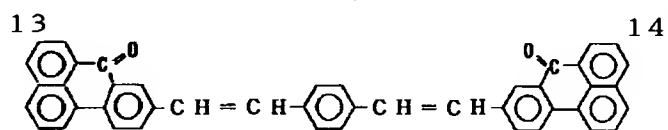


【0030】

★ ★【化10】

12





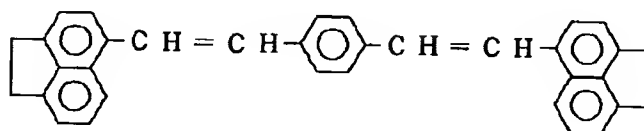
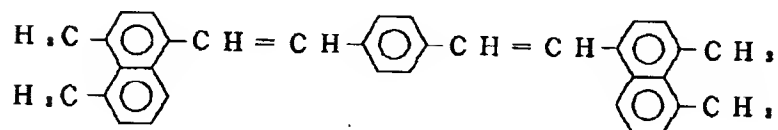
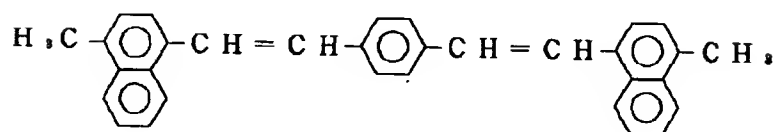
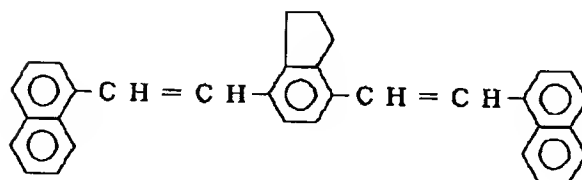
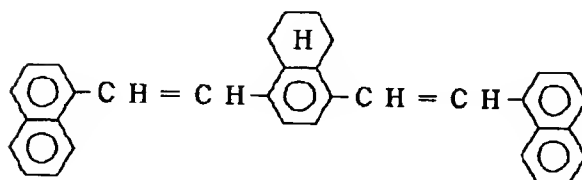
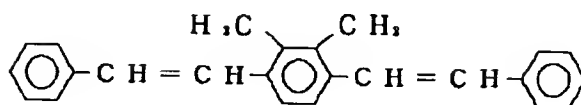
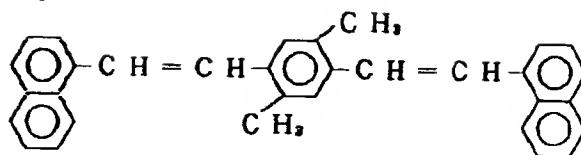


(9)

特開平7-147189

15

16

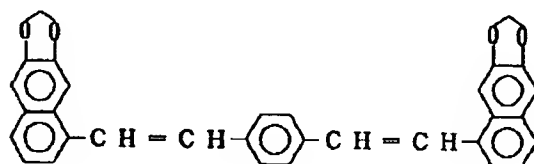
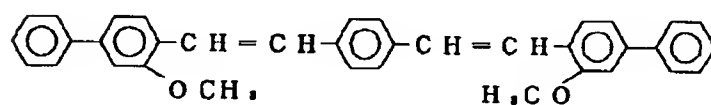
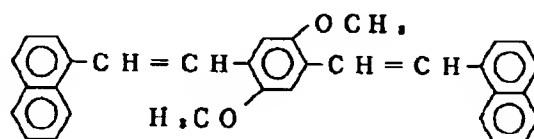
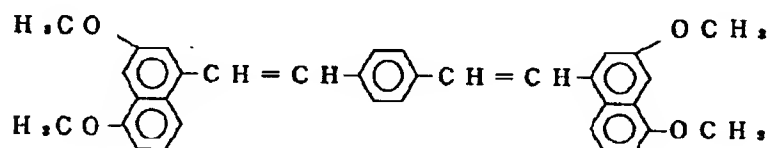
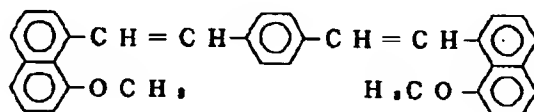
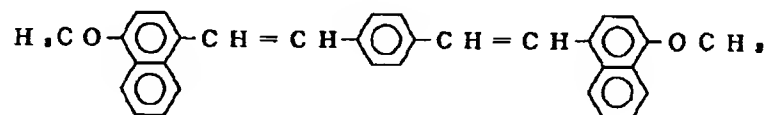
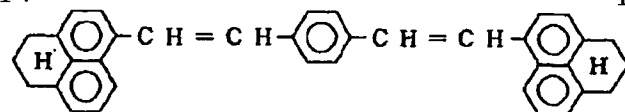


【0033】

\* \* 【化13】

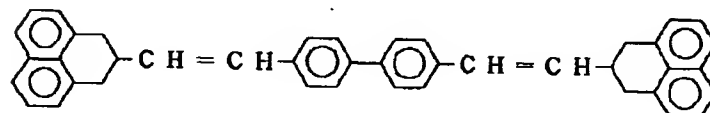
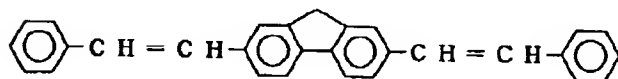
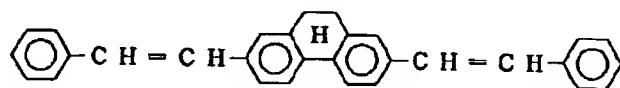
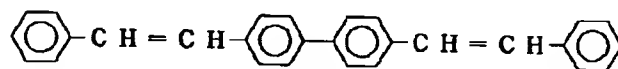
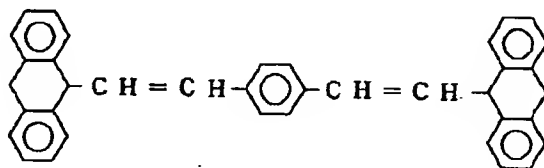
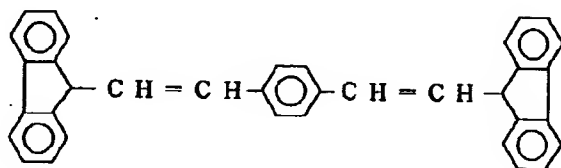
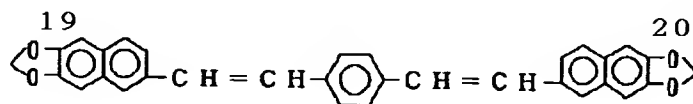
17

18



(11)

特開平7-147189

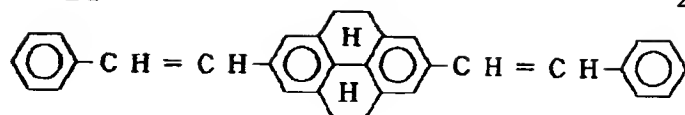


【0035】

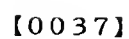
\* \* 【化15】

21

22



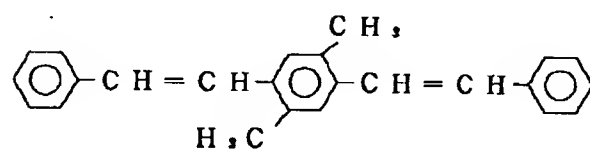
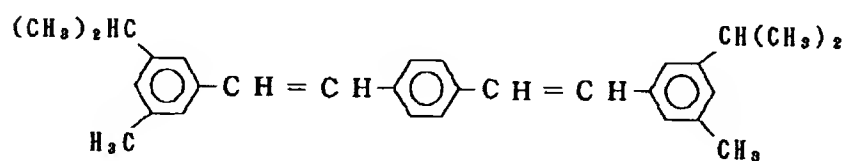
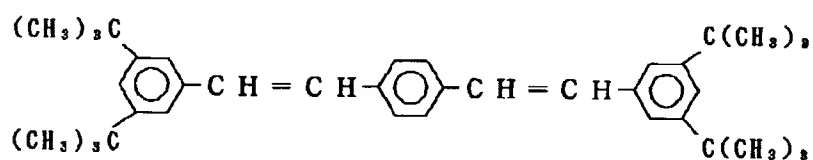
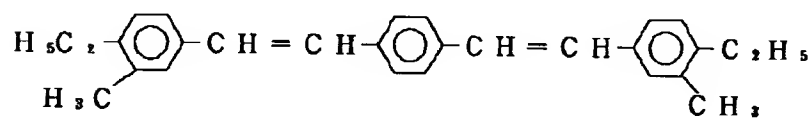
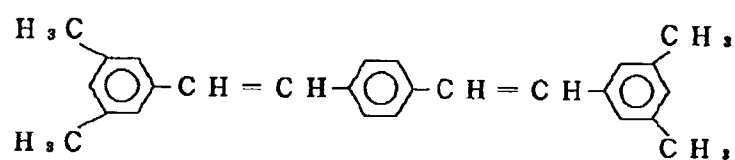
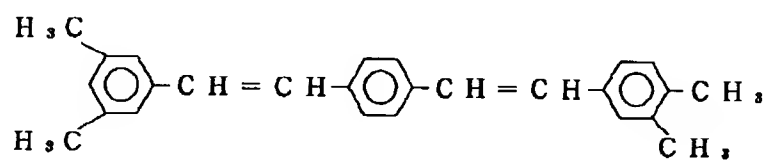
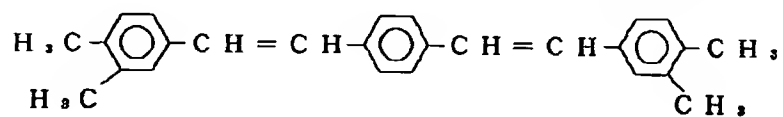
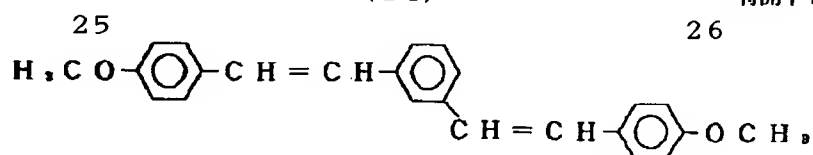
特開平7-147189



\* \* 【化17】

(14)

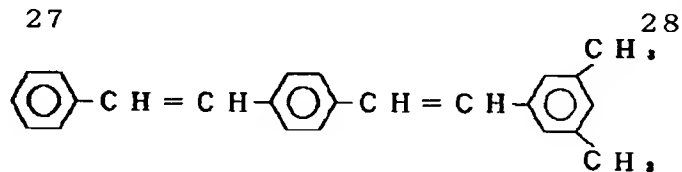
特開平7-147189



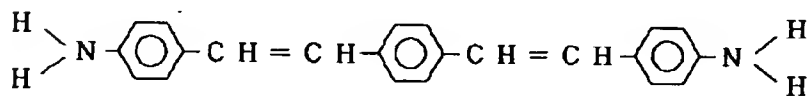
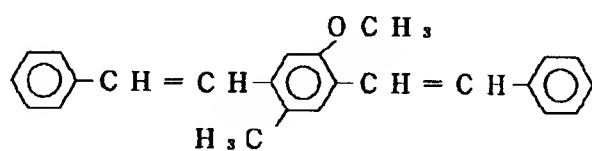
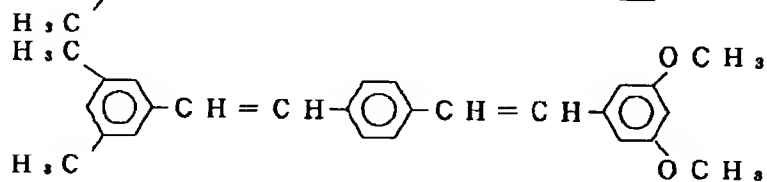
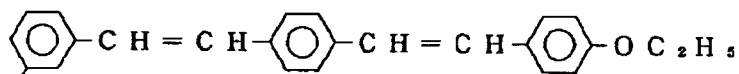
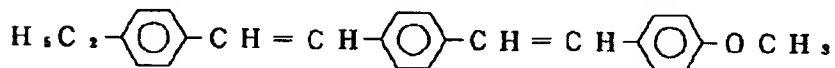
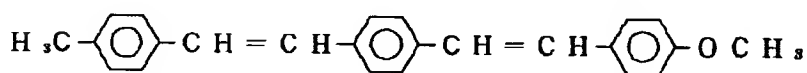
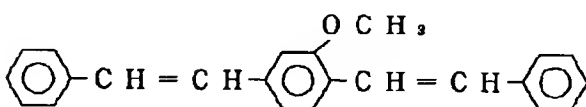
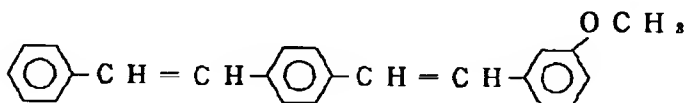
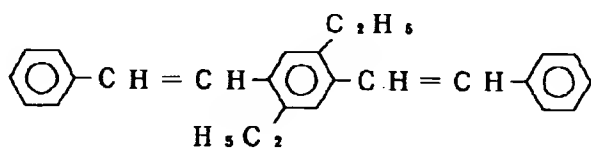
【0038】

\* \* 【化18】

27

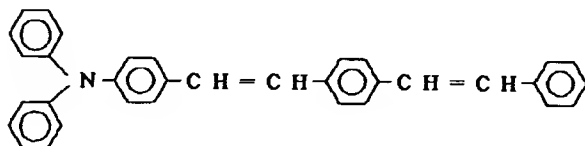
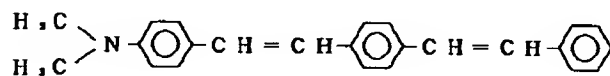
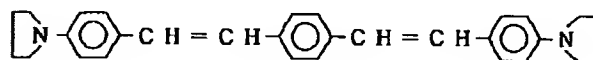
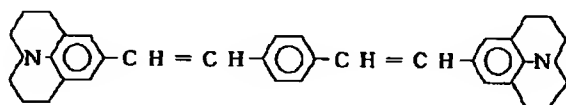
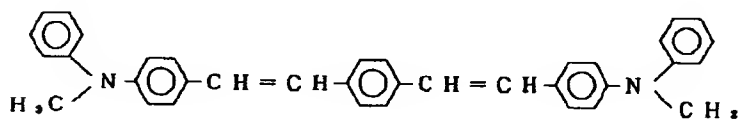
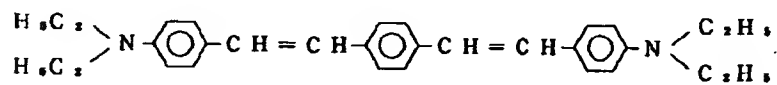
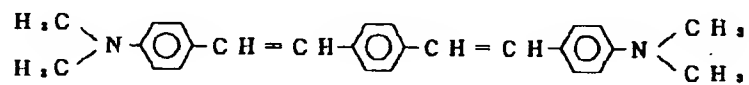
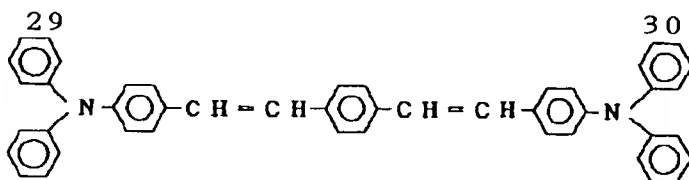


28



(16)

特開平7-147189



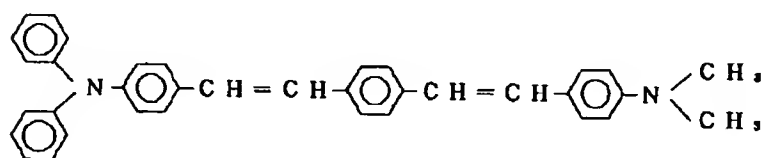
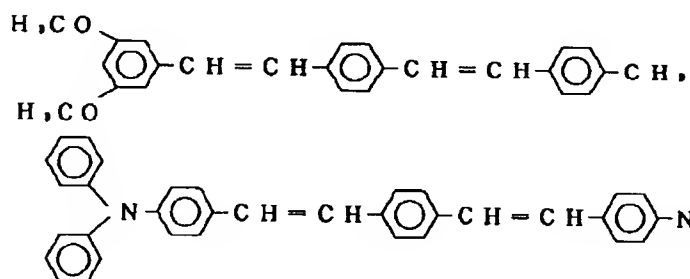
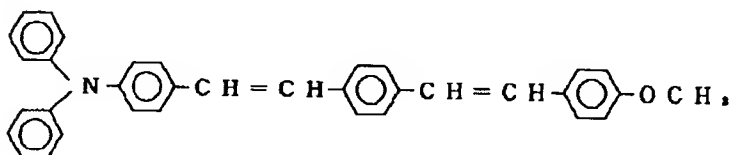
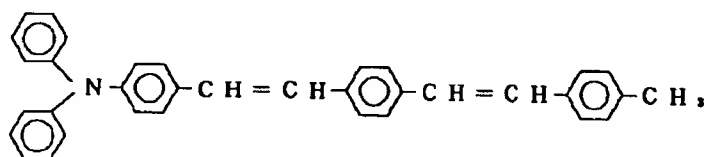
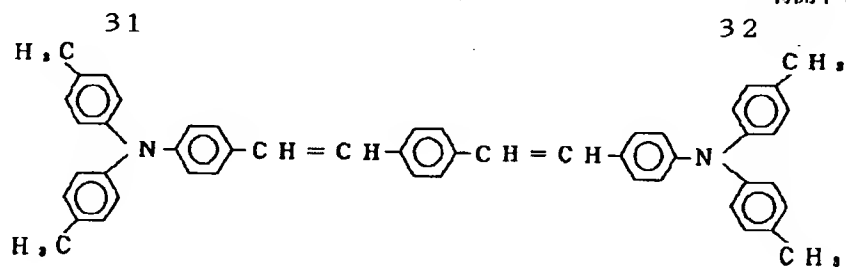
【0040】

\* \* 【化20】



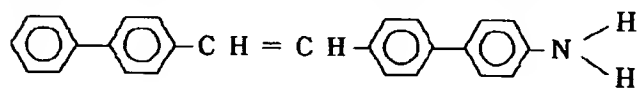
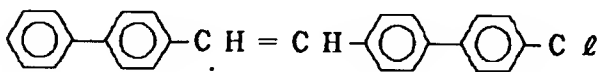
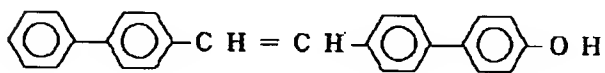
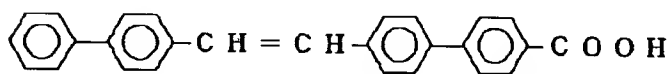
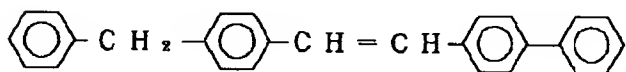
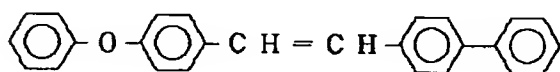
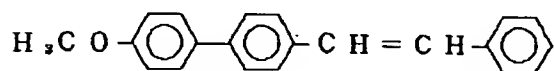
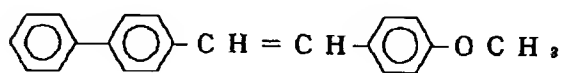
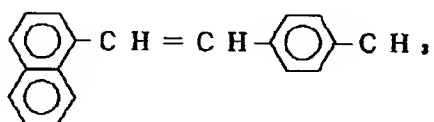
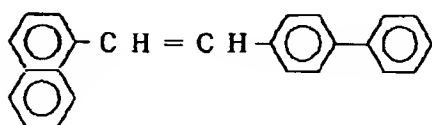
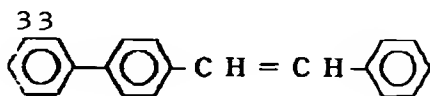
(17)

特開平7-147189

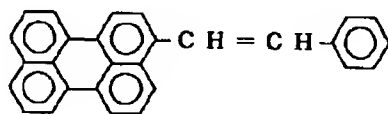
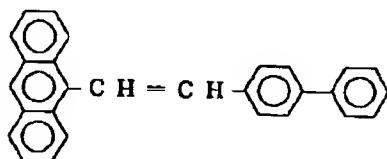
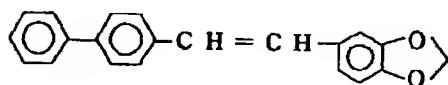
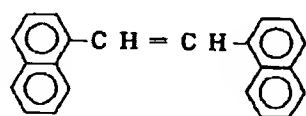
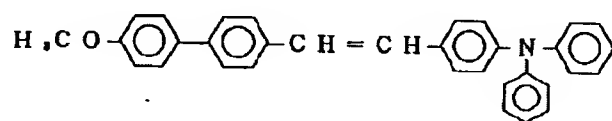
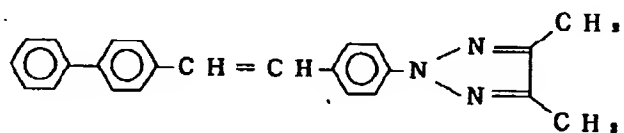
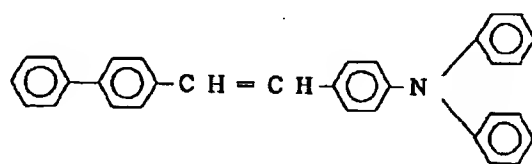
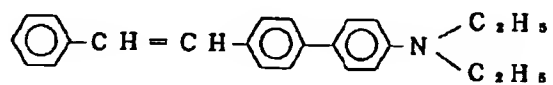


【0041】

\* \* 【化21】



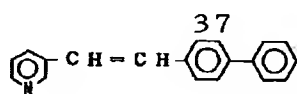
35



(20)

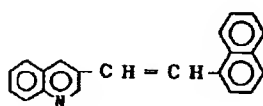
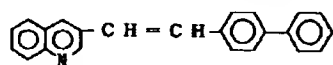
特開平7-147189

38

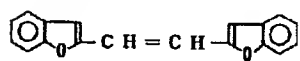
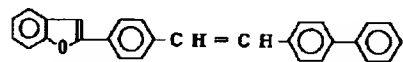
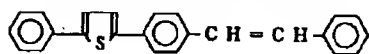
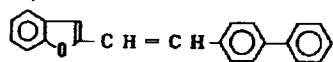


【0044】

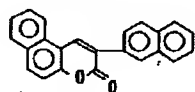
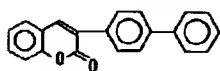
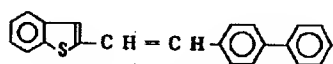
【化24】



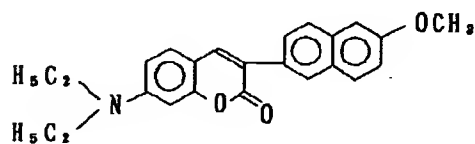
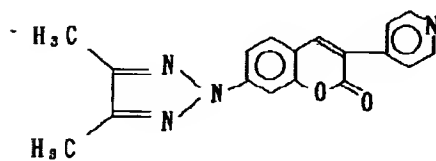
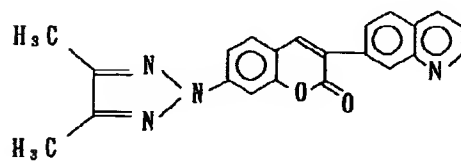
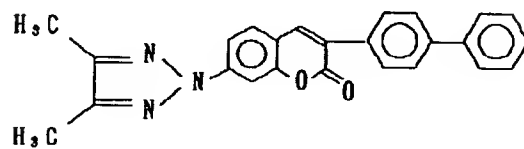
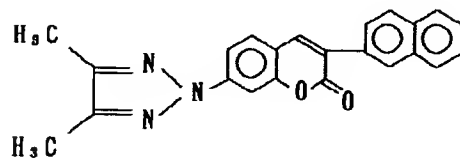
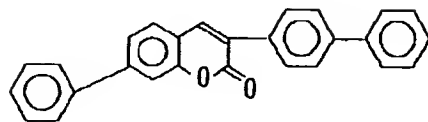
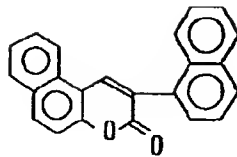
10



20



30



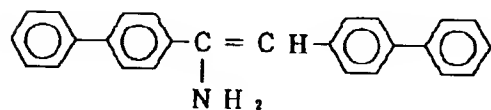
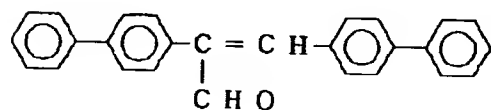
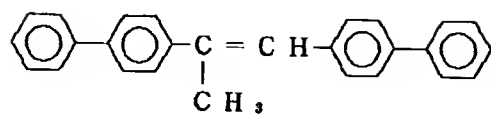
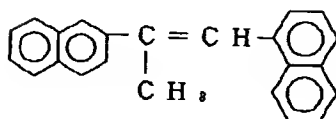
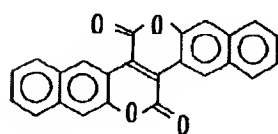
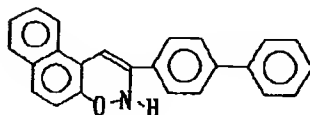
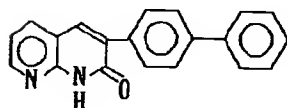
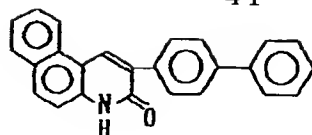
【0045】

【化25】

(22)

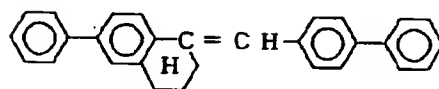
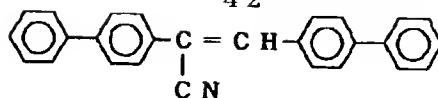
特開平7-147189

41

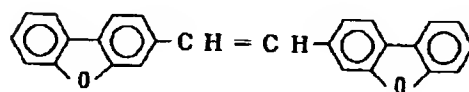
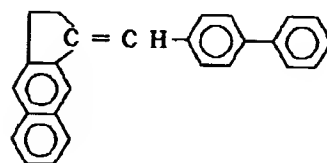


【0046】  
【化26】

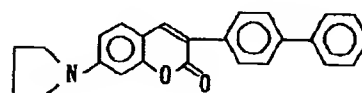
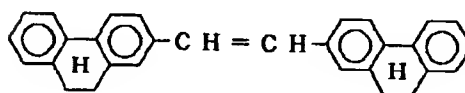
42



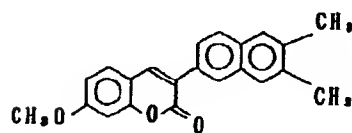
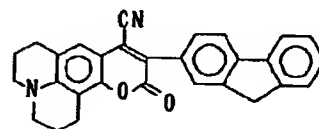
10



20



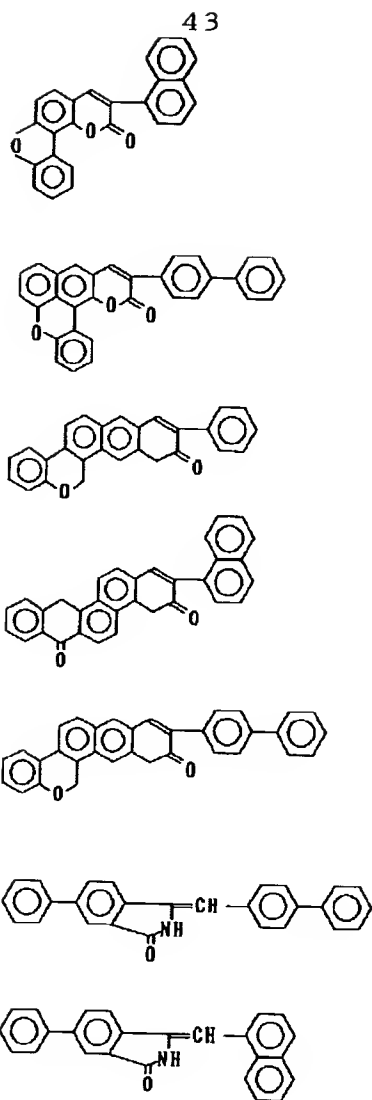
30



40 【0047】  
【化27】

(23)

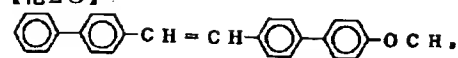
特開平7-147189



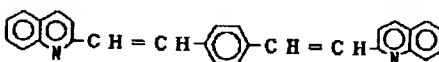
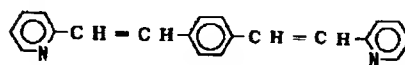
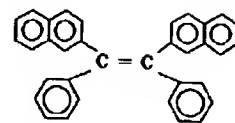
【0048】

44

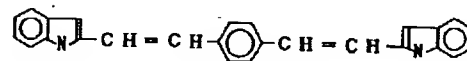
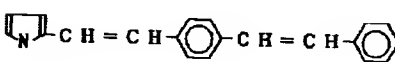
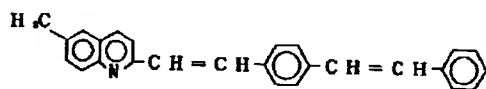
【化28】



10



20



30

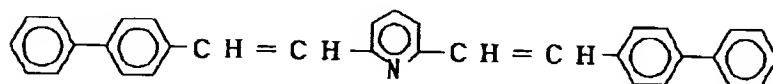
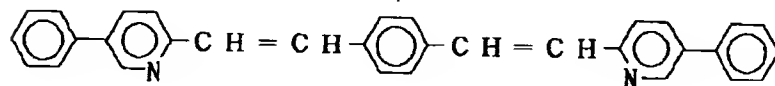
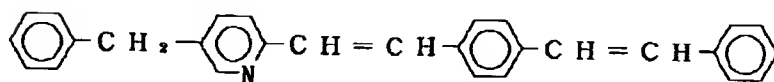
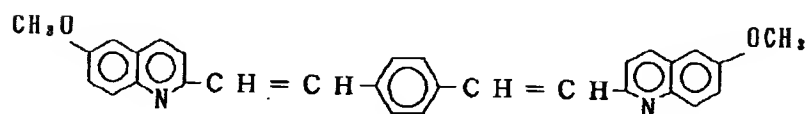
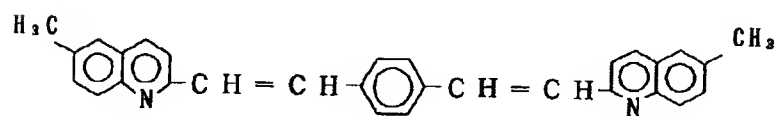
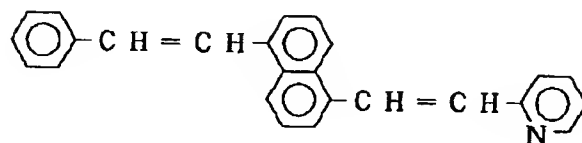
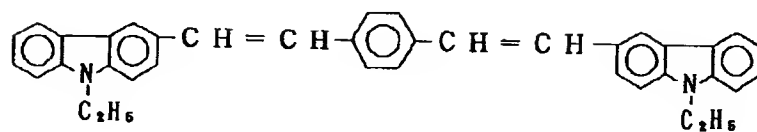
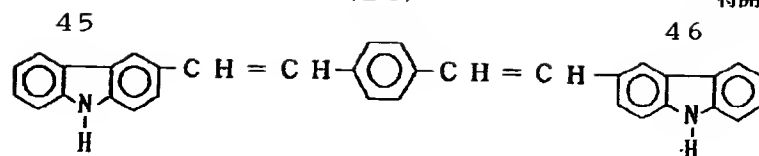


【0049】

【化29】

(24)

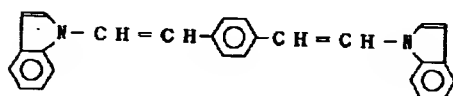
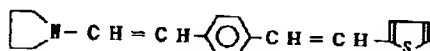
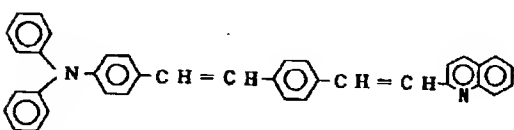
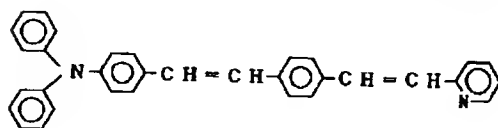
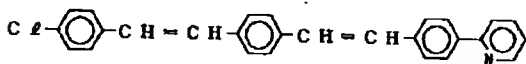
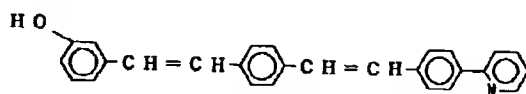
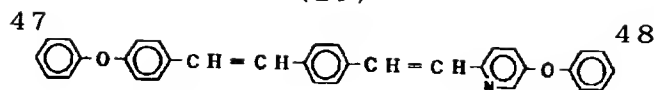
特開平7-147189



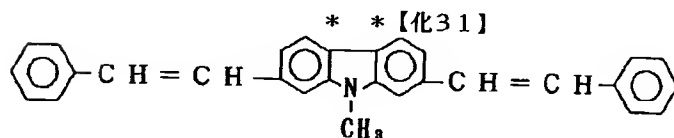
【0050】

\* \* 【化30】





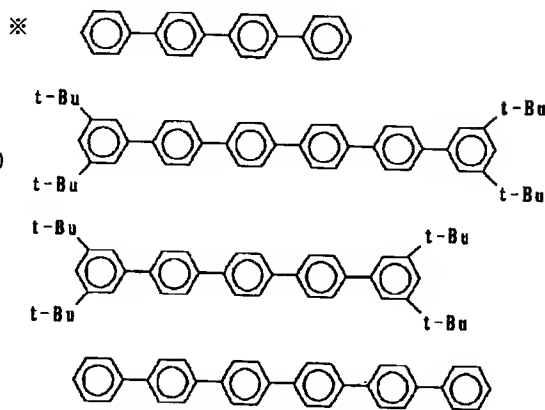
【0051】



【0052】また、特開平2-252793号公報に記載のジスチリルピラジン誘導体を発光材料として用いることができる。その代表例としては、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン；2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン；2, 5-ビス〔2-(1-ナフチル)ビニル〕ピラジン；2, 5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン；2, 5-ビス〔2-(4-ビフェニル)ビニル〕ピラジン；2, 5-ビス〔2-(1-ピレニル)ビニル〕ピラジンなどが挙げられる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に記載のポリフェニル系化合物も発光材料として用いることもできる。その具体例として下記式の化合物がある。

【0053】

【化32】



t-Bu : t-ブチル基, 以下同様

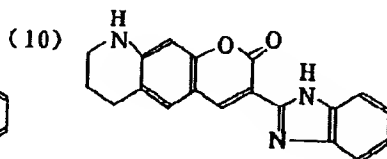
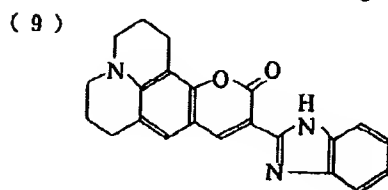
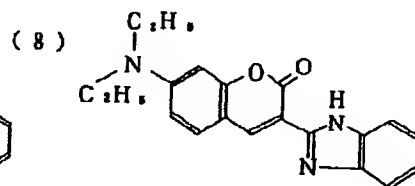
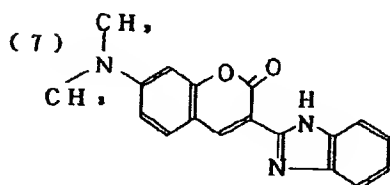
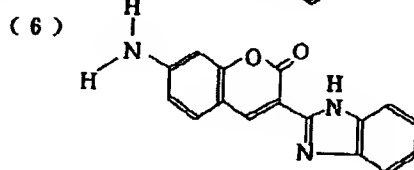
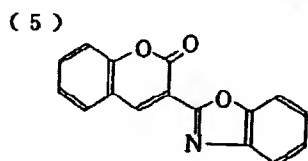
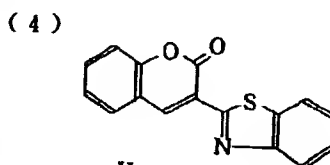
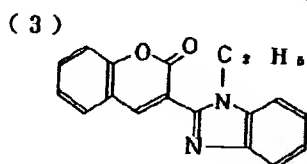
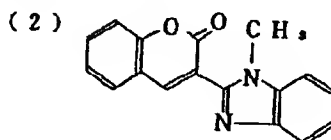
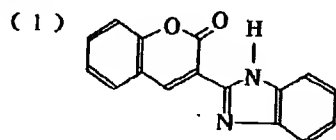
※50 【0054】さらに、前記化合物以外に、例えば12-

フタロペリノン〔「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス (J. Appl. Phys)」第27巻, L713 (1988年)〕; 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン; 1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン〔「アプライド・フィジクス・レターズ (Appl. Phys. Lett.)」第56巻, 799 (1990年)〕, ナフタルイミド誘導体 (特開平2-305886号公報), ペリレン誘導体 (特開平2-189890号公報), オキサジアゾール誘導体 (特開平2-216791号公報), アルダジン誘導体 (特開平2-220393号公報), ヒラジ\*10

\*リン誘導体 (特開平2-220394号公報), シクロペンタジエン誘導体 (特開平2-289675号公報), ビロロピロール誘導体 (特開平2-296891号公報), スチリルアミン誘導体 (アプライド・フィジックス・レター (Appl. Phys. Lett.) 第56巻, 799 (1990年)), あるいはクマリン系化合物 (特開平2-191694号公報) を用いることができる。その代表例としては、

【0055】

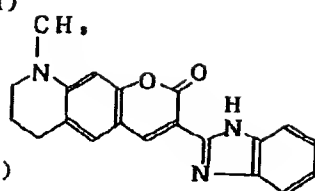
【化33】



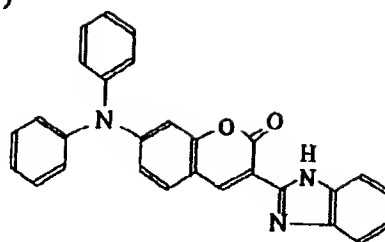
【0056】

※ ※【化34】

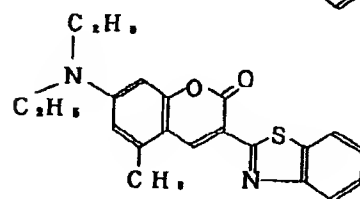
(11) 51



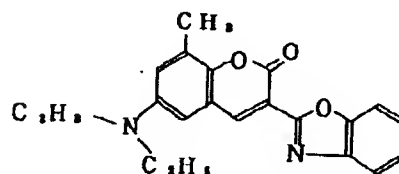
(12)



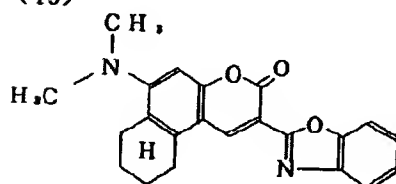
(13)



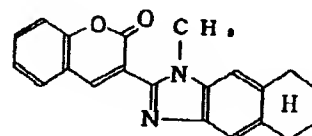
(14)



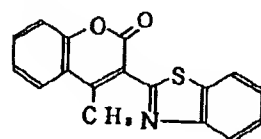
(15)



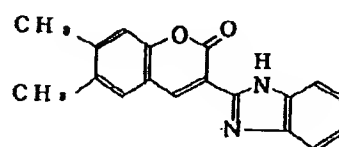
(16)



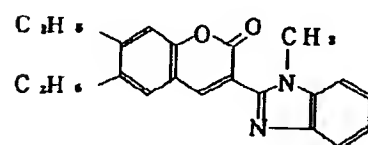
(17)



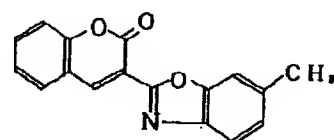
(18)



(19)



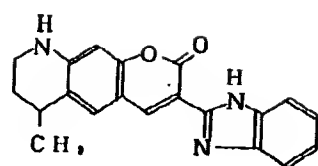
(20)



【0057】

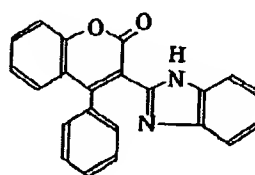
\* \* 【化35】

(21) 53



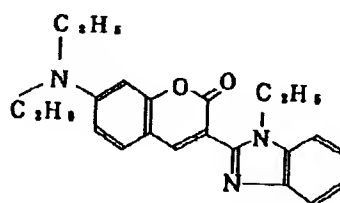
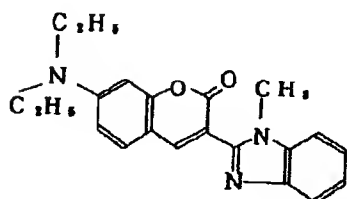
(22)

54



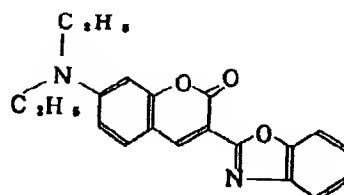
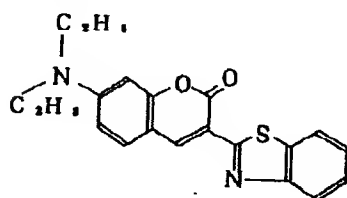
(23)

(24)



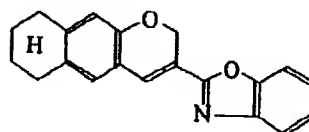
(25)

(26)



(27)

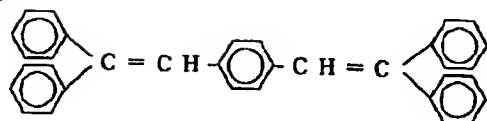
(28)



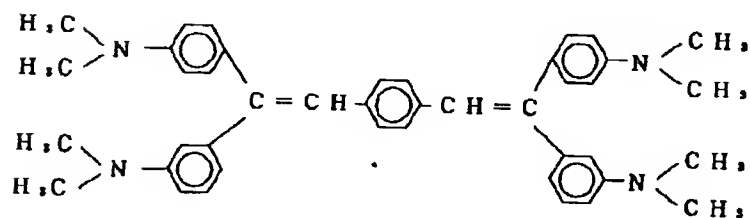
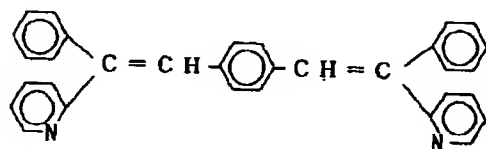
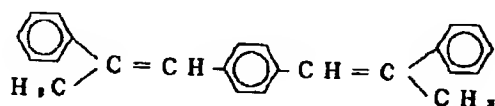
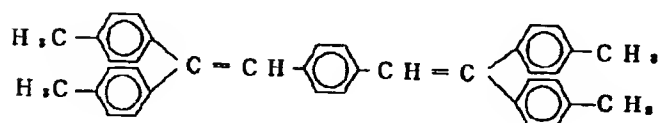
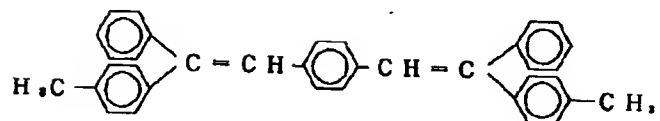
【0058】などの化合物が挙げられる。この他に、芳香族ジメチリデン系化合物（欧州特許0388768号明細書）に記載のものをを用いることができ、その代表\*

\*例としては、  
【0059】  
【化36】

55



56



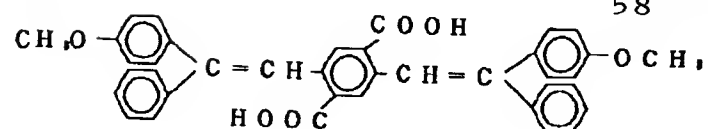
【0060】

\* \* 【化37】

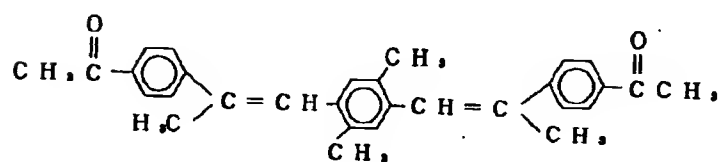
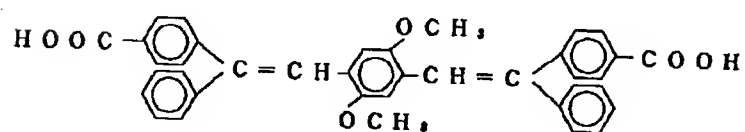
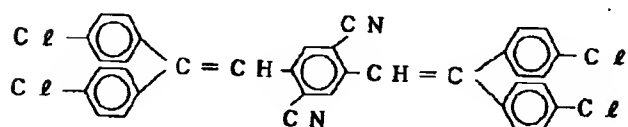
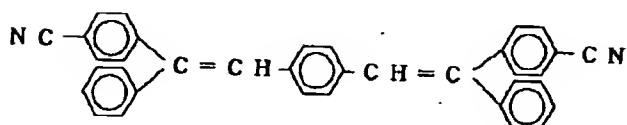
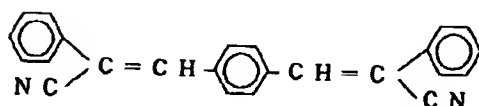
(30)

特開平7-147189

57



58

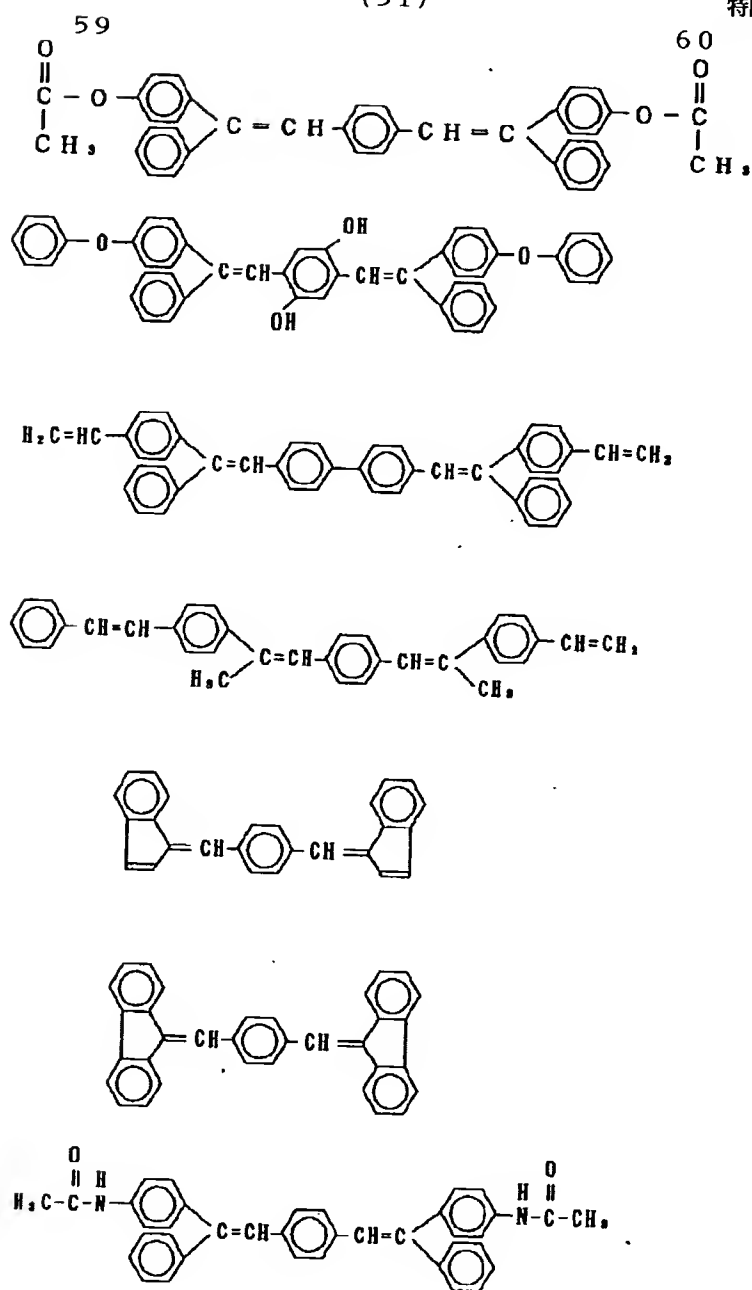


【0061】

\* \* 【化38】

(31)

特開平7-147189



【0062】

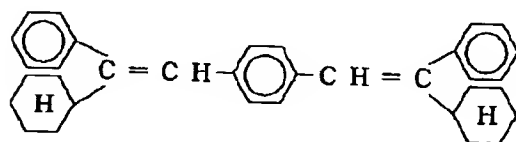
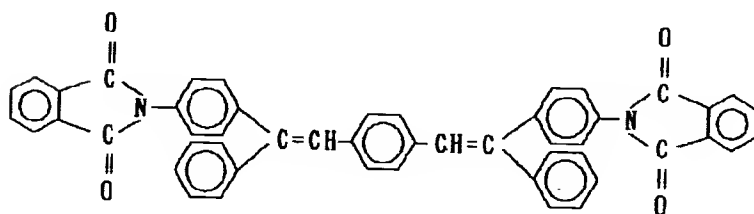
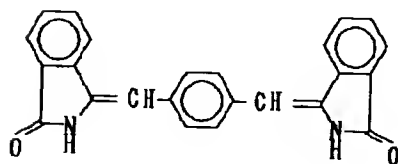
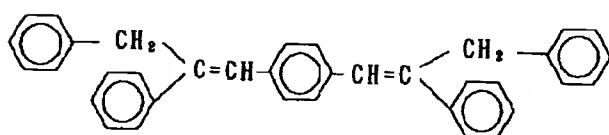
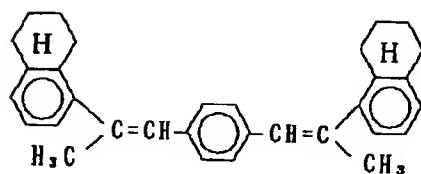
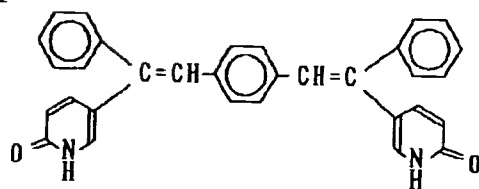
\* \* 【化39】

(32)

特開平7-147189

61

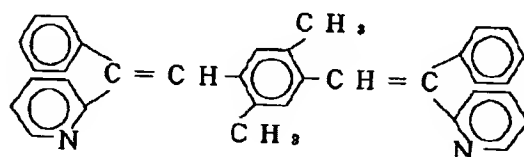
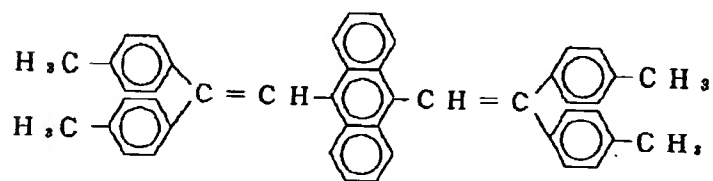
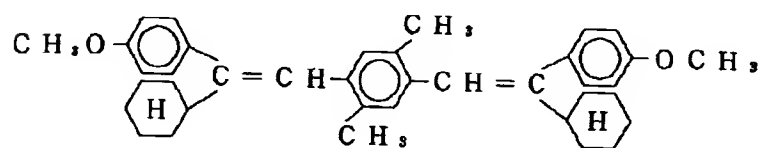
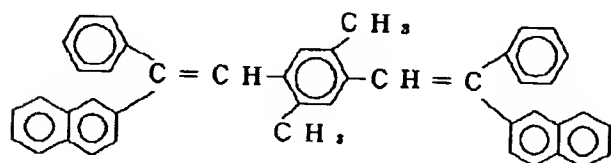
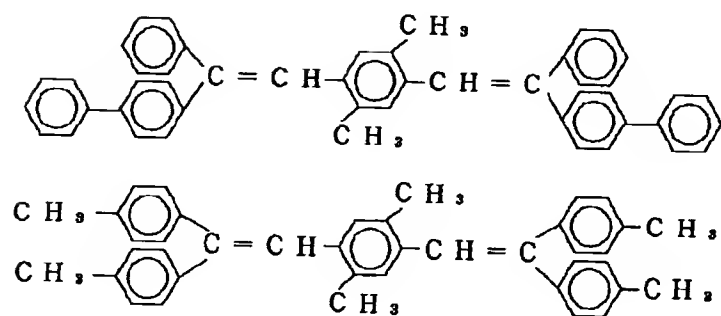
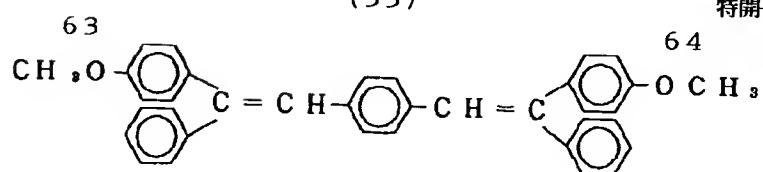
62



【0063】

\* \* 【化40】



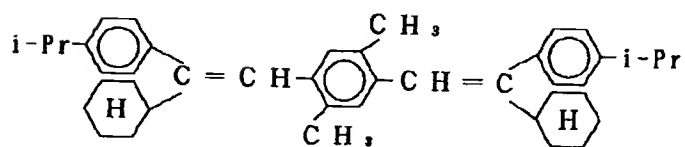
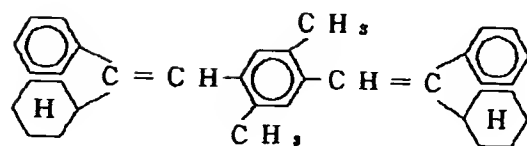


(34)

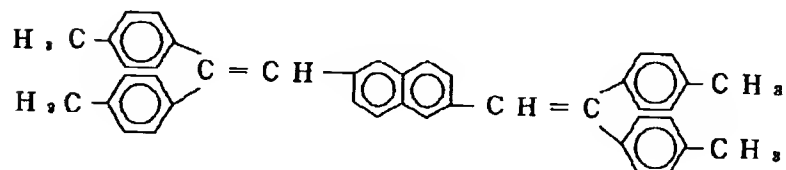
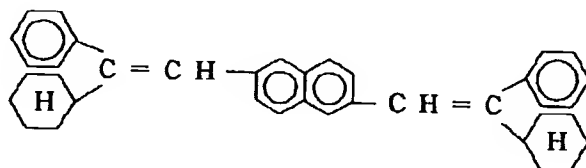
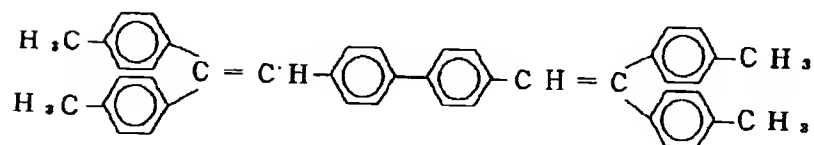
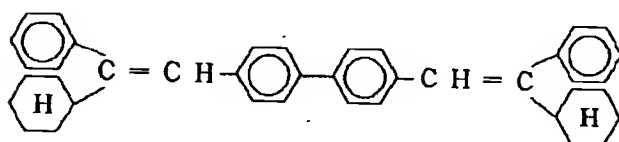
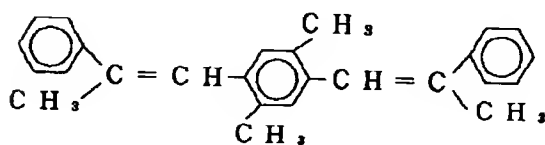
特開平7-147189

65

66



i-Pr : イソプロピル基, 以下同様

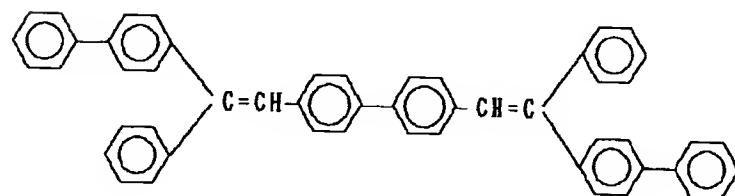
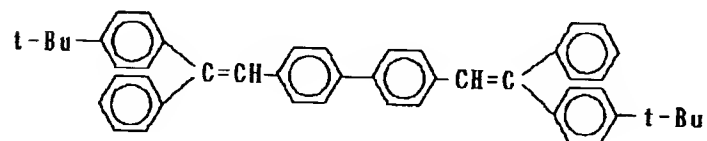
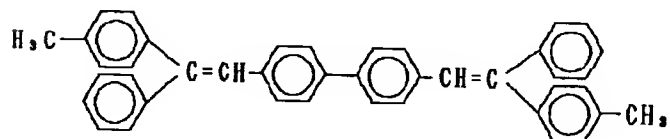
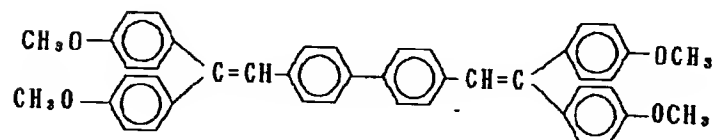
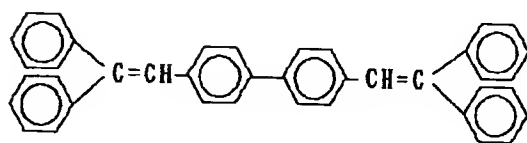
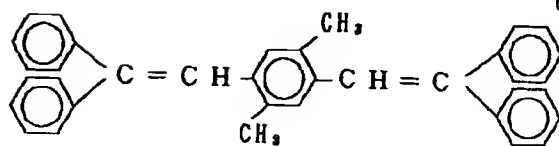


【0065】

\* \* 【化42】

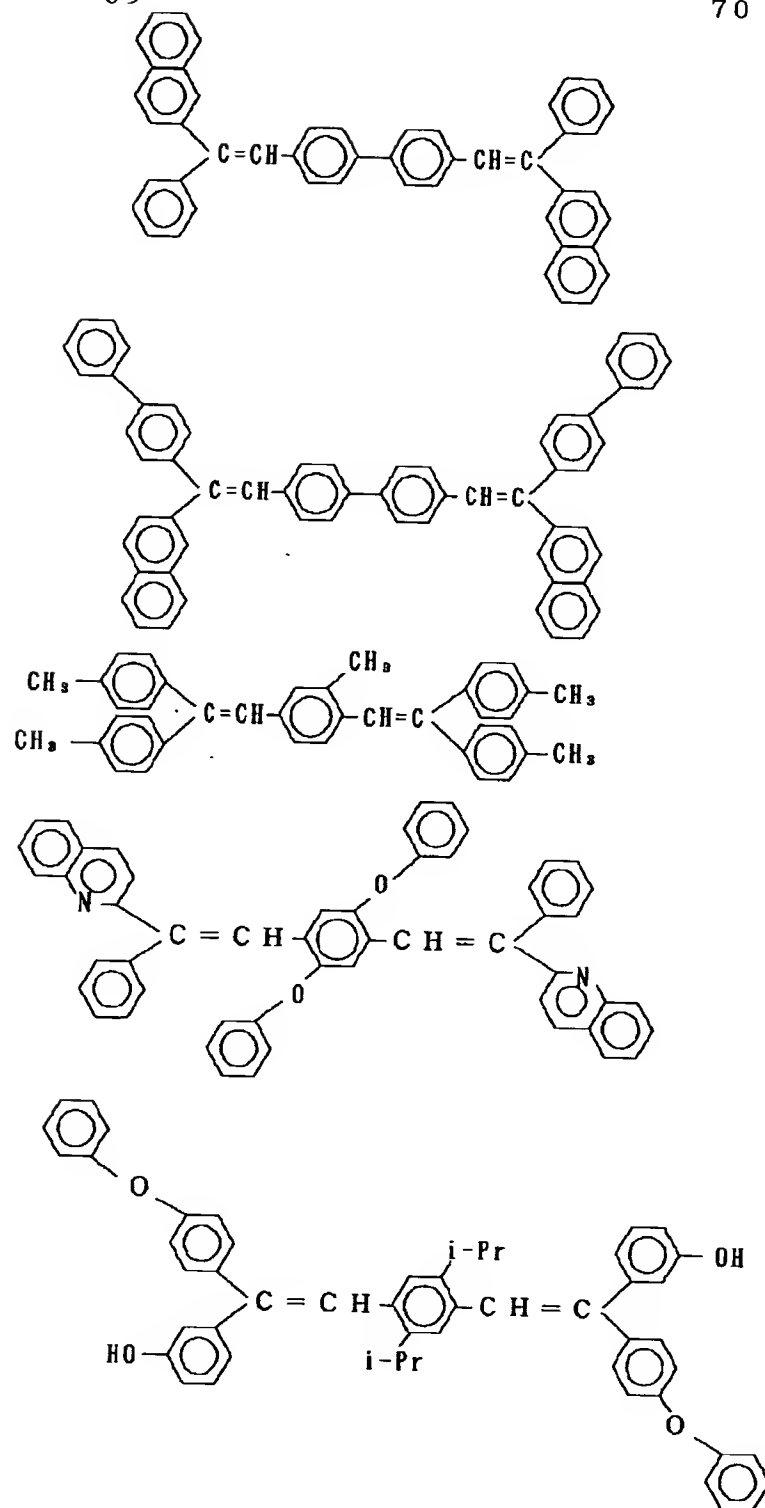
67

68



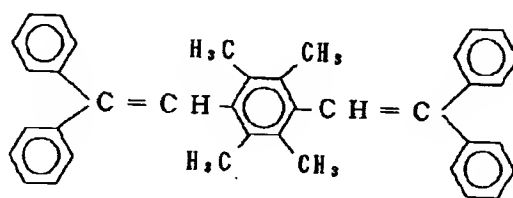
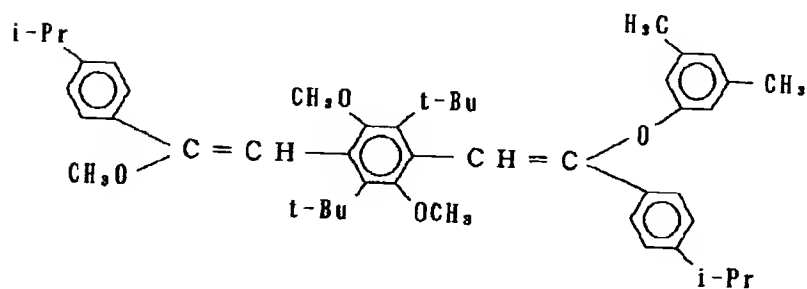
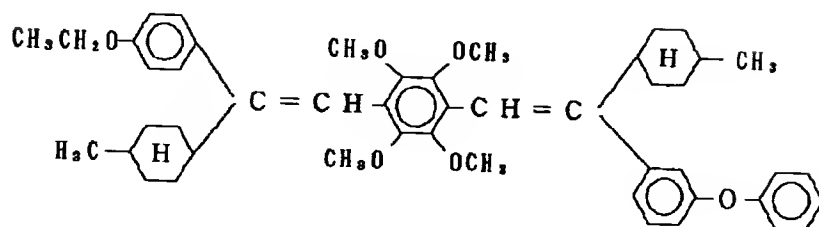
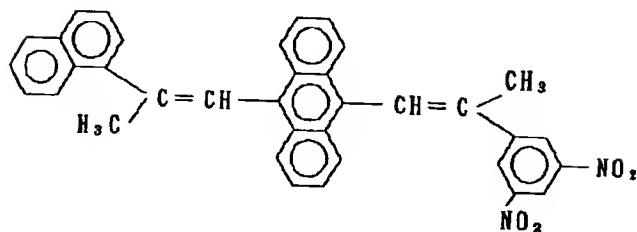
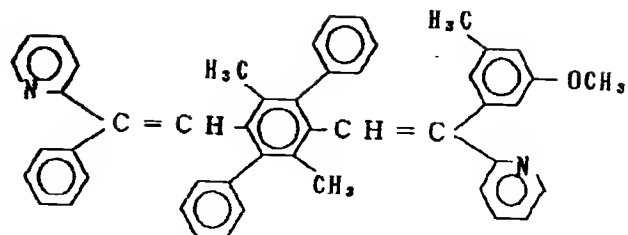
【0066】

\* \* 【化43】



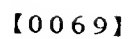
71

72



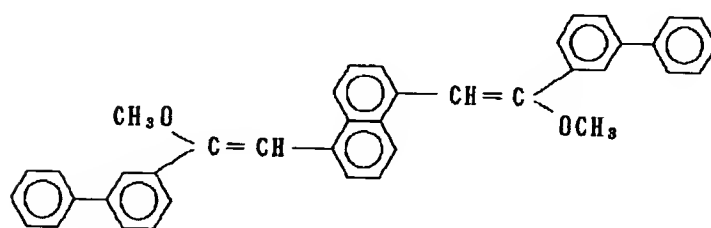
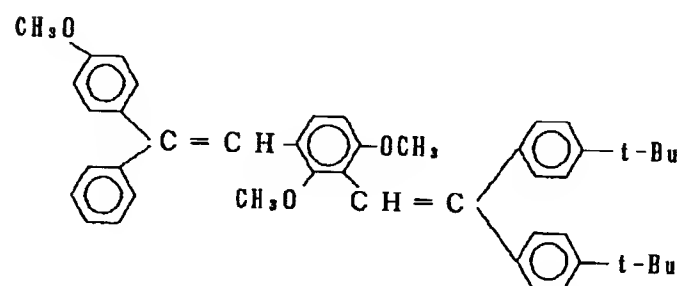
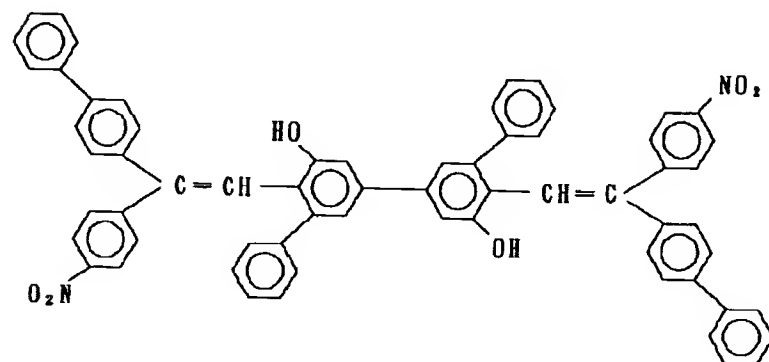
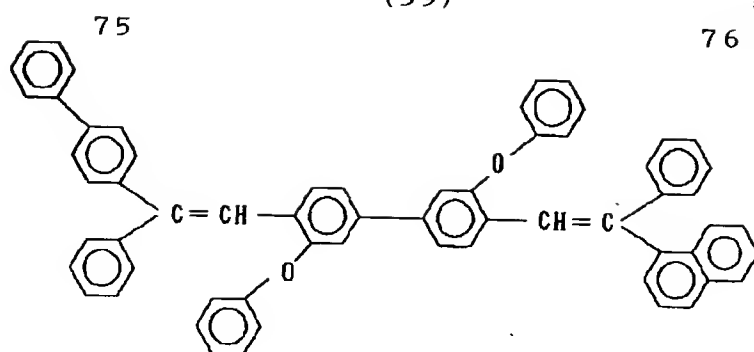
【0068】

\*40\*【化45】



(39)

特開平7-147189

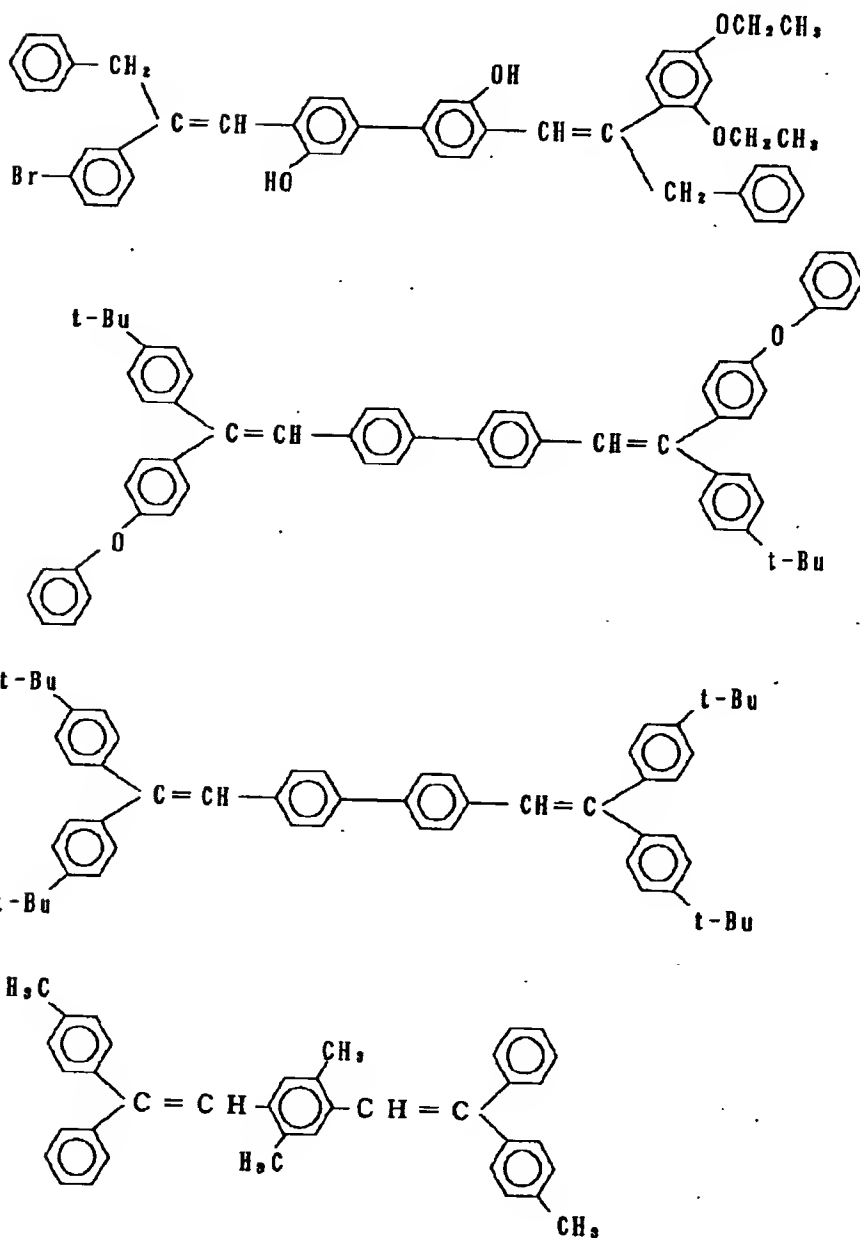


【0070】

\* \* 【化47】

77

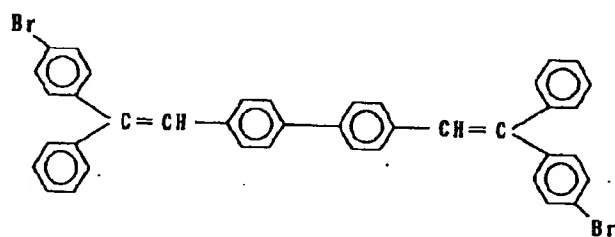
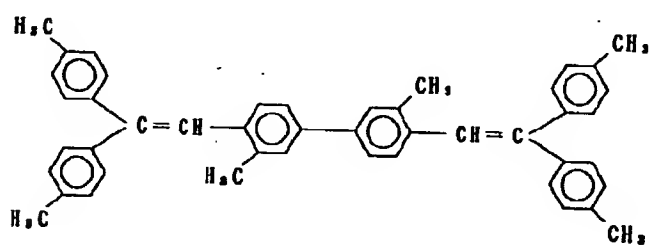
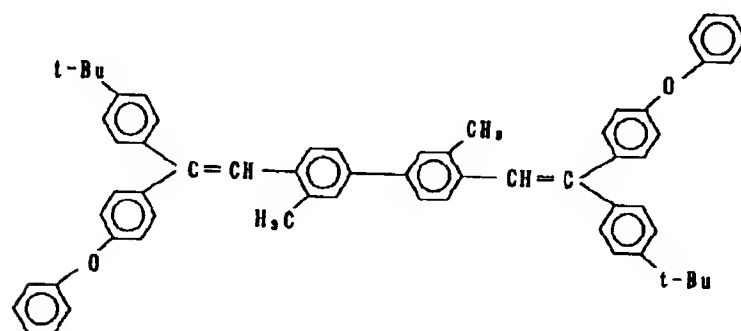
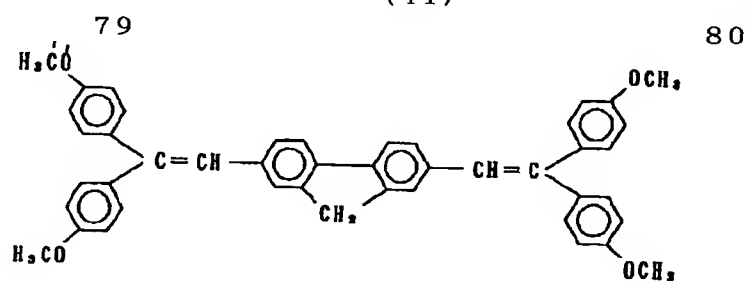
78



【0071】

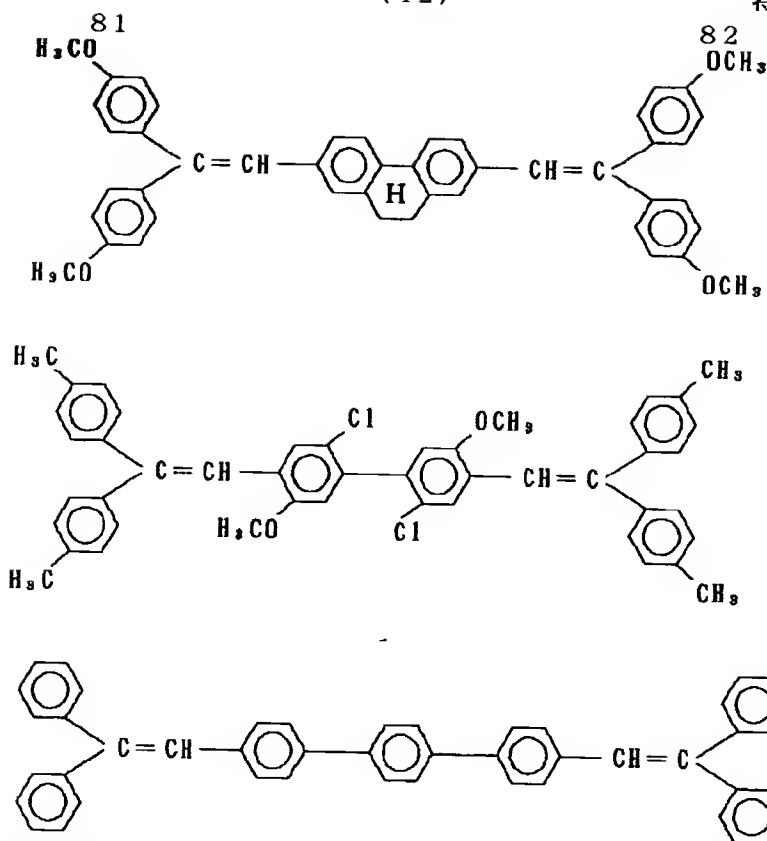
\* \* 【化48】





【0072】

\* \* 【化49】



【0073】などが挙げられる。さらに発光材料としては特願平2-248749号明細書及び特願平2-279304号明細書で示された以下の一般式(I)

【0074】

【化50】

X-Q-Y

(I)

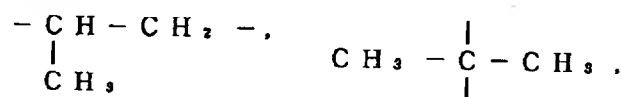
【0075】〔X及びYは、エレクトロルミネッセンス素子能を有する発光化合物を示し、同一であっても異なってもよい。また、Qは共役系を切る二価基を表わす。〕で表わされる化合物が挙げられる。一般式(I)におけるX及びYが意味する発光材料とは、種々のエネルギーで励起された場合に、可視光領域(400~70\*

\*0nm)の蛍光を発する有機化合物である。本発明で用いる発光材料の中には、近紫外部(330~380nm)の光を吸収し、可視部の短波長領域(400~450nm)に紫ないし青色の蛍光を発する蛍光増白剤も含まれてもよい。上記Qは共役系を切る二価基であり、ここで共役とは、 $\pi$ 電子の非極性によるもので、共役二重結合あるいは不対電子又は孤立電子対によるものも含む。具体的には、直鎖アルカンからH原子を1個ずつ除いた二価基、例えば、

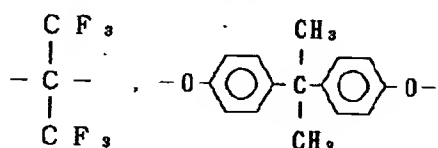
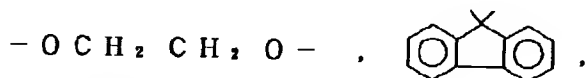
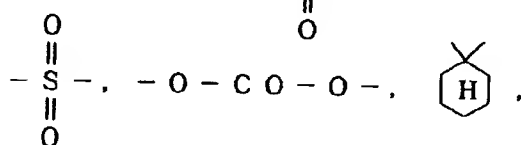
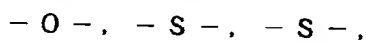
【0076】

【化51】

83  
〔例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、<sup>84</sup>

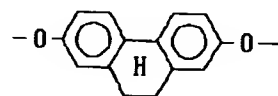
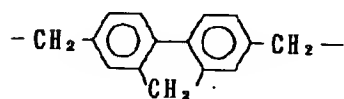
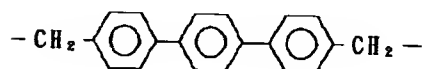
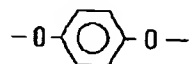
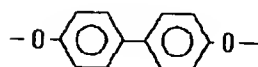
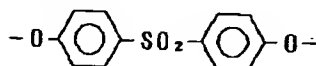
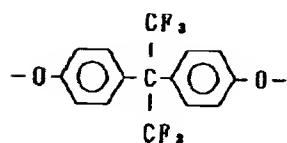


$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  など) あるいは



【0077】

\* \* 【化52】



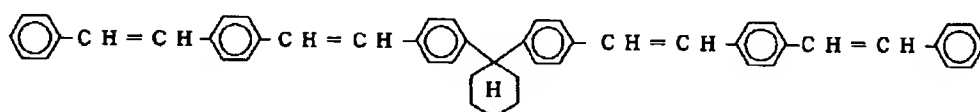
【0078】などを表わしている。このように共役系を切る二価の基を用いる理由は、上記で示されるEL素子

能を有する発光材料XあるいはYを、単独で本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色と、一般式(I)で表わされる化合物を本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色とが変わらぬ

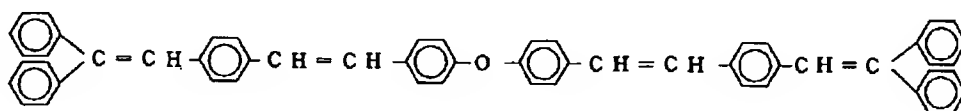
85

ようにする為である。つまり、短波長化あるいは長波長化したりすることはないようにするためである。また、共役系を切る二価基で接続するとガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、上昇することが確認でき、均一なピンホールフリーの微結晶あるいはアモルファス性薄膜が得られることが明らかにできた。更に、共役系を切る二価基で結合していることによりEL発光が長波長化することなく、また、合成あるいは精製が容易にできる長所を備えている。なお、EL素子能を有するとは、例えば化合物を蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化し、これを発光層として用いた場合に、電界印加時に陽極又は正孔注入輸送層より正孔を注\*

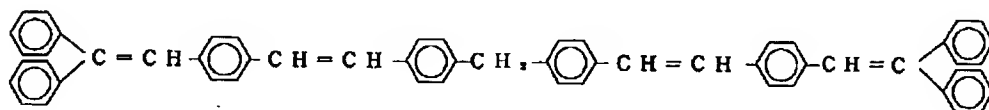
(1)



(2)

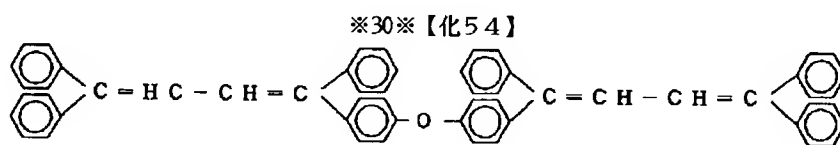


(3)

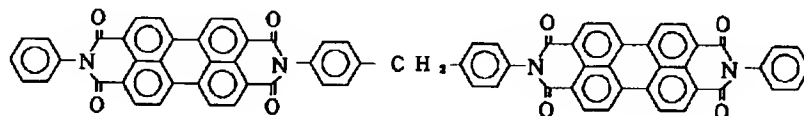


【0080】

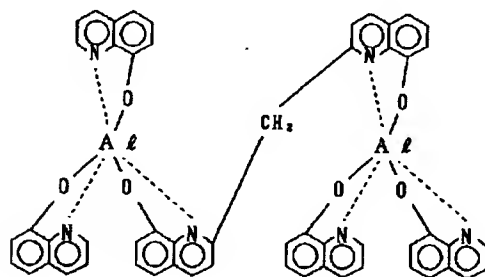
(4)



(5)



(6)



【0081】

★50★【化55】

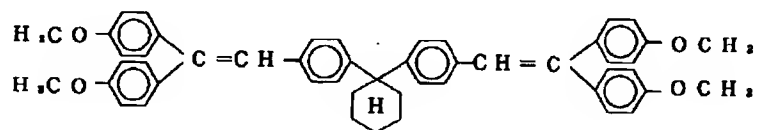
86

\*入することができ、かつ陰極又は電子注入輸送層より電子を注入することができる注入機能、注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能等を有していることである。X, Yの表わすEL素子能を有する蛍光化合物を具体的に示せば、上に述べた各種発光材料として使用可能な有機化合物が挙げられる。前記一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、次に示すものを挙げるができる。

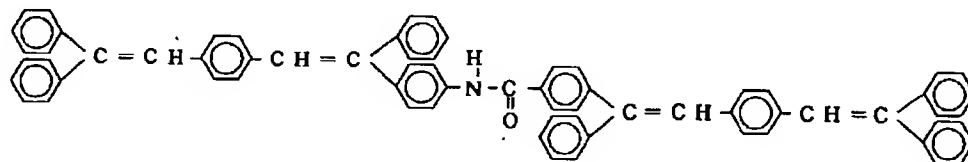
10 【0079】

【化53】

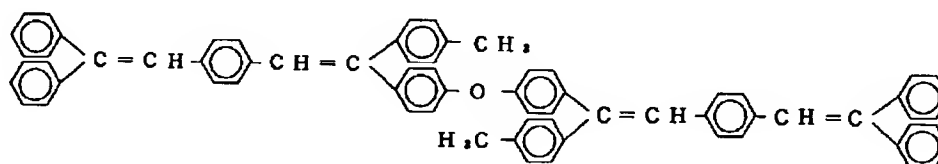
(7)



(8)

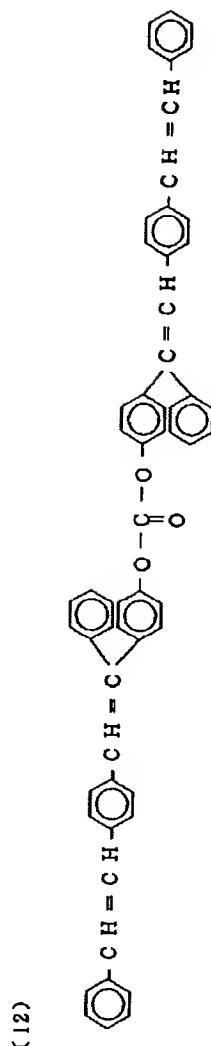
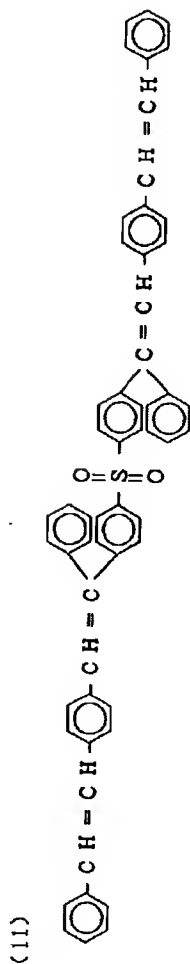
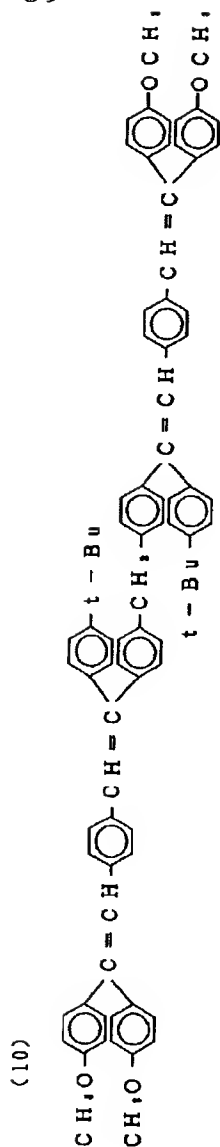


(9)



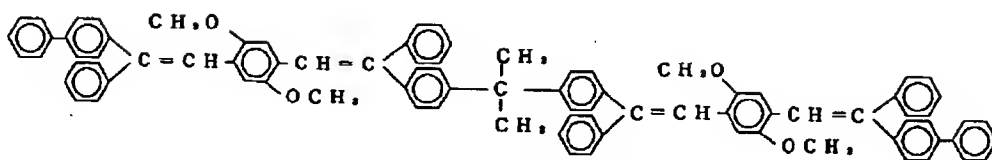
【0082】

\* \* 【化56】



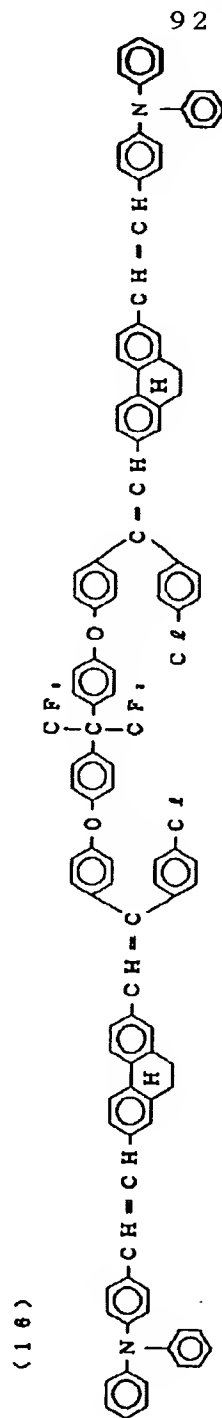
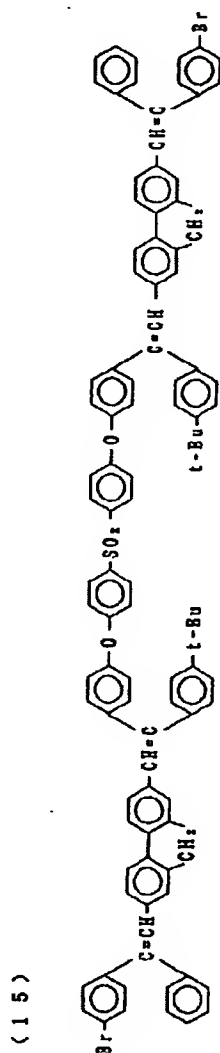
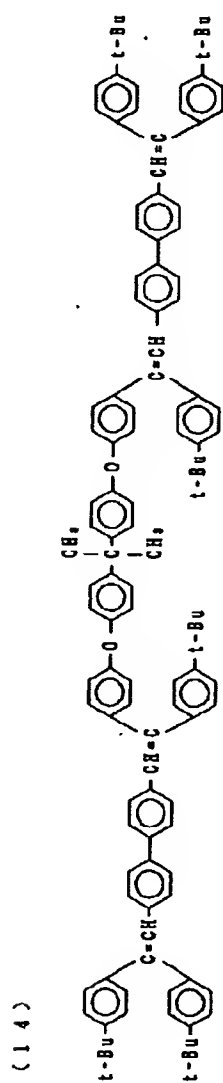
【0083】  
(13)

\* \* 【化57】



【0084】

\* \* 【化58】



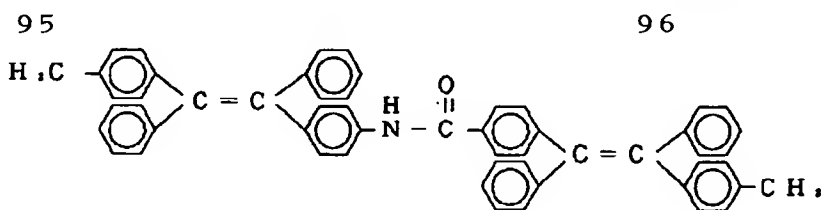
【0085】

\* \* 【化59】

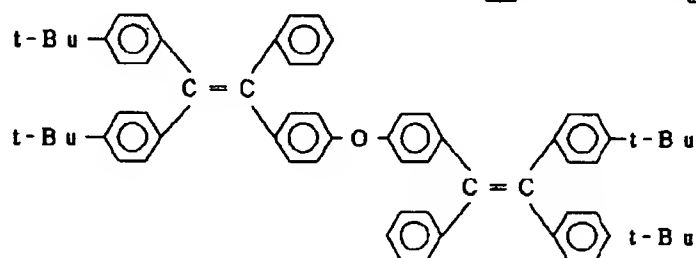




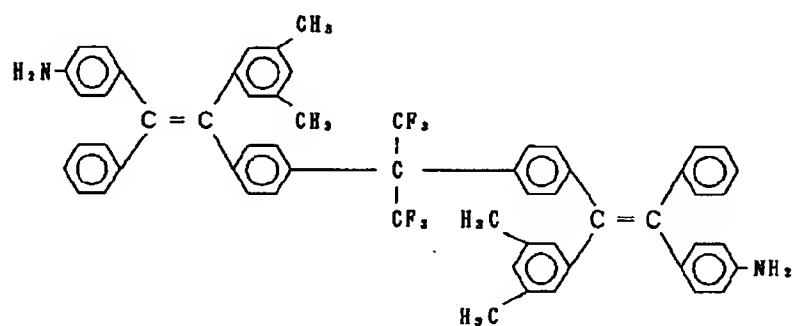
(20)



(21)

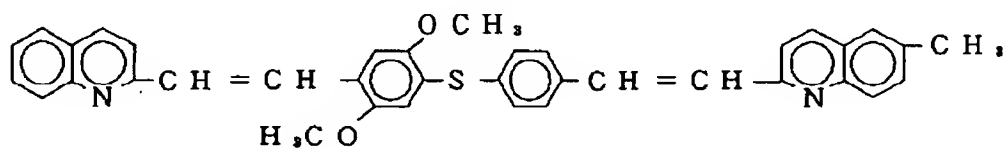


(22)

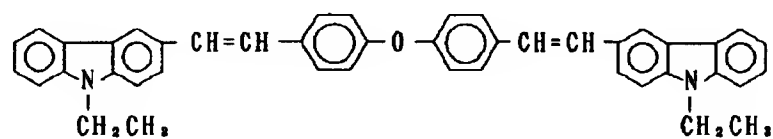


[0087]  
(23)

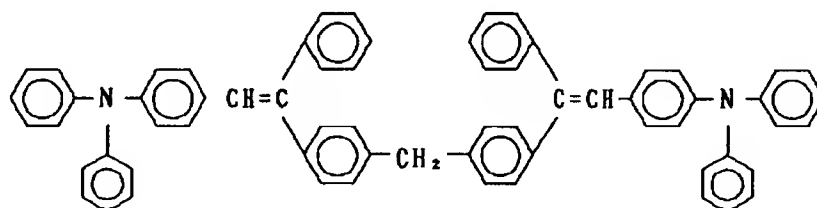
\* \* 【化61】



(24)

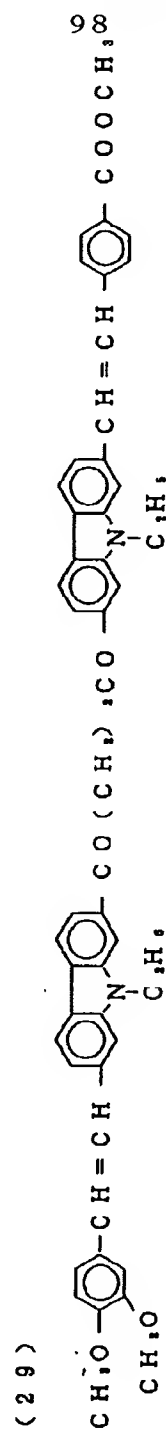
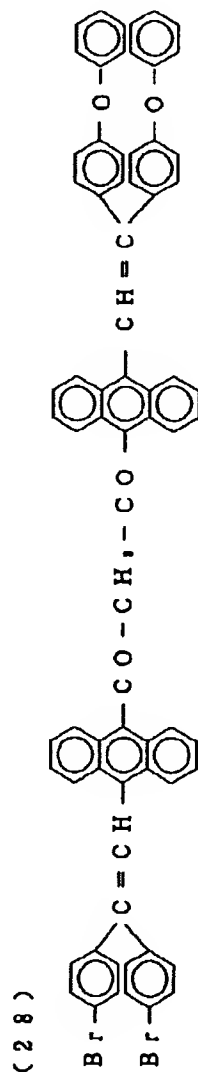
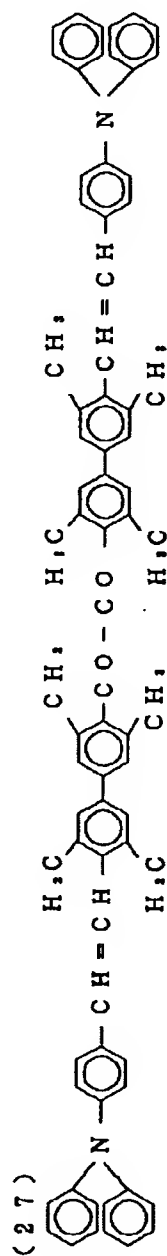
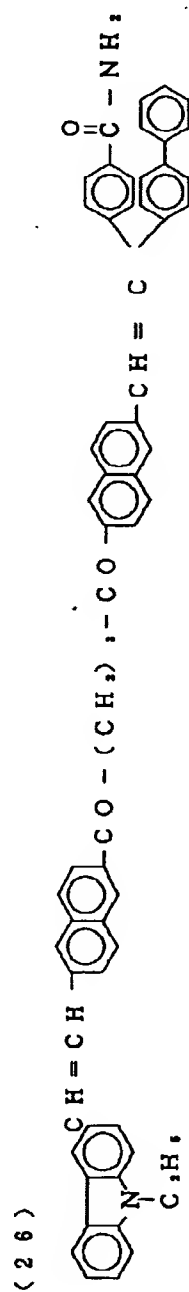


(25)



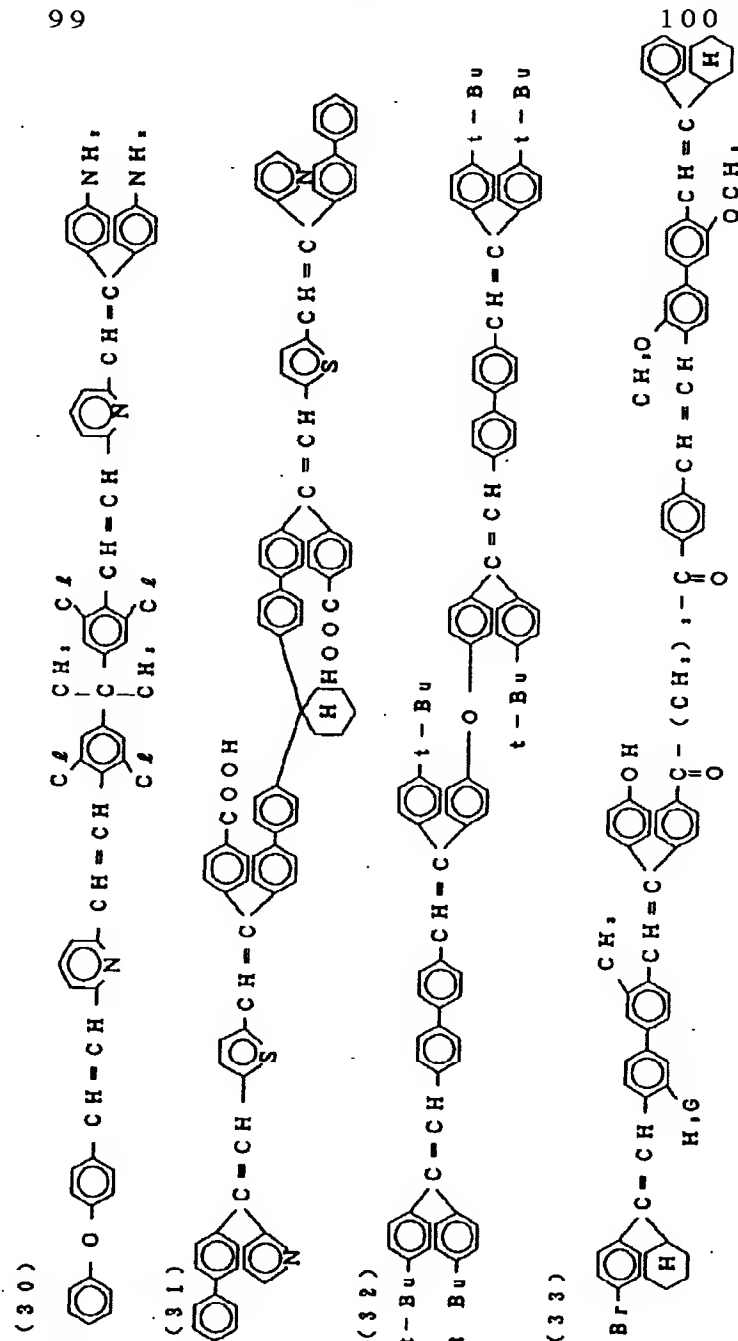
[0088]

\* \* 【化62】



【0089】

\* \* 【化63】



【0090】上記発光層の形成方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることがより好ましい。ここで分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは、凝集構造、高次構造の相異や、それに起因する機能的な相異により区分することができる。また、該発光層は、特開昭57-51781号公報などに開示されてい\*50

40\*るように、樹脂などの結着剤と該化合物とを溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化し、形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常5nm～5μmの範囲が好ましい。本発明で用いるEL素子における発光層は、電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層より正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入輸送層より電子を注入することができる注入機能、注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発

101

光機能などを有している。なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさには違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、どちらか一方を移動することが好ましい。

【0091】次に、本発明の有機EL素子の正孔注入輸送材料については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。該電荷輸送材としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許第3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリアルアルカン誘導体（米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-5555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリールアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,526,501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749

102

号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）などを挙げるができる。さらに、正孔注入輸送材料としては、シラザン誘導体（米国特許第4950950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、また特願平1-211399号明細書で示された導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。

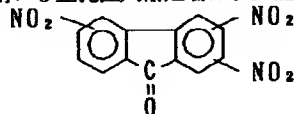
【0092】本発明においては、これらの化合物を正孔注入輸送材料として用いることができるが、次に示すボルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報などに記載のもの）及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物（米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0093】該ボルフィリン化合物の代表例としては、ボルフィン、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィン銅(II)、1,10,15,20-テトラフェニル21H,23H-ボルフィン亜鉛(II)、5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ボルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニンクロリド、フタロシアニン(無金属)、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、マグネシウムフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。また、該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TPDA)、2,2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラ-*p*-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル、1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス

103

(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、*N,N'*-ジフェニル-*N,N'*-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、*N,N,N',N'*-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、*N,N,N'*-トリ(*p*-トリル)アミン、4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-*N,N*-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-*N,N*-ジフェニルアミノスチルベンゼン、*N*-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。また、正孔注入輸送材料あるいは発光材料として示した芳香族ジメチリデン系化合物も使用可能である。

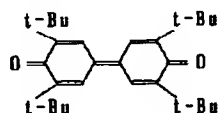
【0094】本発明で用いる正孔注入輸送層は、上記記\*



【0096】などのニトロ置換フルオレン誘導体、特開昭57-149259号、同58-55450号、同63-104061号公報などに記載されているアントラキノジメタン誘導体、「ポリマー・プレプリント、ジャパン (Polymer Preprints, Japan)」第37巻、第3号、第681ページ(1988年)などに記載されている

【0097】

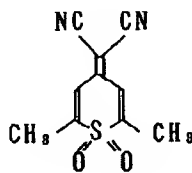
【化65】



【0098】などのジフェニルキノン誘導体、

【0099】

【化66】



【0100】などのチオピランジオキシド誘導体、

【0101】

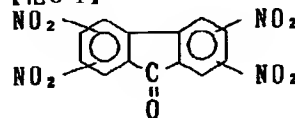
【化67】

104

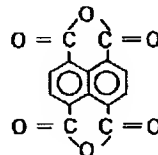
\* 化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。正孔注入輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入輸送層は、これらの正孔注入輸送材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記正孔注入輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入輸送層を積層したものであってもよい。また、本発明の有機EL素子の電子注入輸送層は、電子注入材料からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子注入材料について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。該電子注入材料の好ましい例としては、

【0095】

【化64】



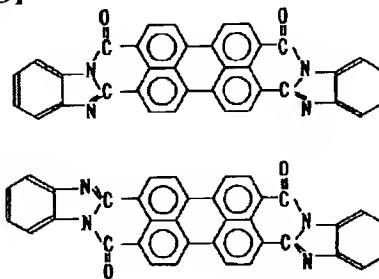
※



【0102】などのナフタレンペリレンなど、複素環テトラカルボン酸無水物、あるいはカルボジイミドが挙げられる。さらに、「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス (J. Appl. Phys.)」第27巻、第269ページ(1988年)などに記載されている

【0103】

【化68】



40

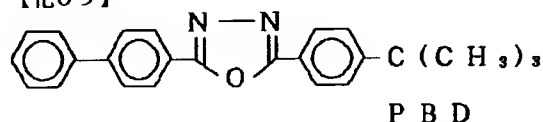
【0104】で表される化合物、特開昭60-69657号、同61-143764号、同61-148159号公報などに記載されているフレオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号、同61-233750号公報などに記載されているアントラキノジメタン誘導体及びアントロン誘導体、「アプライド・フィジクス・レターズ (Appl. Phys. Lett.)」第55巻、15 (1989年)に記載されているオキサジアゾール誘導

105

体

【0105】

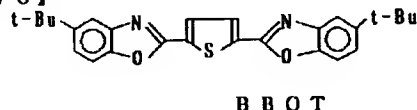
【化69】



【0106】などを挙げる事ができる。また、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討した結果、電子注入輸送層を形成する材料として用いうことが分かった。特に

【0107】

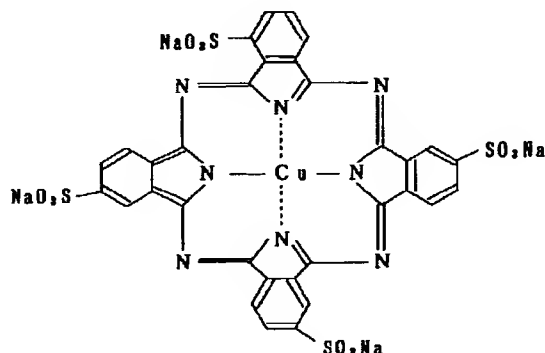
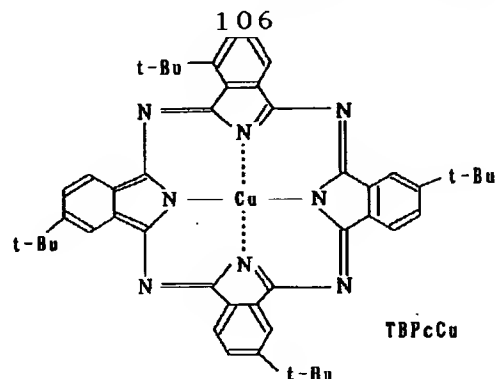
【化70】



【0108】で表される化合物が好適である。さらに、8-キノリノール誘導体の金属錯体、具体的にはトリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、並びにこれらに対応するマグネシウム、銅、ガリウム、スズ、鉛などの錯体、あるいはメタルフリーやメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基、スルホン基などで置換されているもの、例えば

【0109】

【化71】



【0110】で表される化合物なども電子注入輸送材料として用いることができる。また、発光材料として示したジスチリルピラジン誘導体も電子注入輸送材料として挙げられる。本発明の有機EL素子における電子注入輸送層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。この電子注入輸送層は、これらの電子注入輸送材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる電子注入輸送層を積層したものであってもよい。さらに無機物であるp型-Si、p型-SiCによる正孔注入輸送材料、n型α-Si、n型α-SiCによる電子注入輸送材料を電子注入輸送材料として用いることができる。例えば、国際特許公開WO90/05998に開示されている無機半導体などが挙げられる。このEL素子における正極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該正極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm

107

m, 好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0111】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、 $Al/Al_2O_3$ 、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10~500nm, 好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが、発光を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合である。

【0112】次に、本発明の有機EL素子における積層構造体を作製する好適な例を説明する。前記の陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極からなる積層構造体の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 $\mu m$ 以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に正孔注入輸送材料からなる薄膜を形成し、正孔注入輸送層を設ける。該正孔注入輸送材料の薄膜化の方法としては、前記のようにスピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。該正孔注入材料の薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50~450 $^{\circ}C$ 、真空度 $10^{-5}$ ~ $10^{-3}$ Pa、蒸着速度0.01~50nm/sec、基板温度-50~30 $^{\circ}C$ 、膜厚5nm~5 $\mu m$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。次にこの発光層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、10~500nm好ましくは50~200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の積層構造体を得られる。なお、この積層構造体の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に作製することも可能である。

【0113】このようにして得られた積層構造体の外表面に、前記したように保護層を設け、さらにその上に封止膜を設けることにより、本発明の有機EL素子得られる。この有機EL素子は、酸素による劣化の進行が大幅に抑制され、寿命の極めて長いものである。本発明の有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、正極を+、負極を-の極性として電圧5~40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印

108

加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、正極が+、負極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0114】

【実施例】更に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、得られた有機EL素子の寿命は次のようにして求めた。すなわち、有機EL素子を大気中に7日間放置したのち、該素子に初期輝度が100cd/m<sup>2</sup>になるように直流電流を流し、この後、定電流(初期輝度が100cd/m<sup>2</sup>になった直流電流値)で一定期間毎に輝度を大気中で測定して、輝度が初期輝度の1/2になるのに要する時間を測定した。また、輝度が初期輝度の1/2になった後も電流を流し続けて、輝度が0cd/m<sup>2</sup>になるまでの時間を測定し、この時間を素子の破壊時間とした。なお、輝度の測定はITO膜を陽極とし、このITO膜上に正孔注入層及び発光層を介して設けられた対向電極を陰極として、この有機EL素子に直流電源から電流を流し続け、該有機EL素子からのEL光をフォトダイオードで光電変換して得られた出力電圧の値から輝度を算出することで行った。

【0115】実施例1

25×75×1.1mmのサイズのガラス板〔HOYA(株)製の白板ガラス〕を基板として用い、この基板の上にITO膜を100nmの厚さで成膜して透明電極とした(以下、ITO膜が成膜された基板を透明支持基板という。)この透明支持基板をイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄したのち、純水で5分間洗浄し、その後イソプロピルアルコールでリンスしたのちに、乾燥窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。そして最後に、UVオゾン洗浄装置〔(株)サムコインターナショナル製〕で10分間洗浄した。洗浄後の透明支持基板を市販の真空蒸着装置〔日本真空技術(株)製の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ボートにN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス-(3-メチルフェニル)-〔1,1'-ビフェニル〕-4,4'-ジアミン(以下、TPDという。)を200mg入れ、他のモリブデン製抵抗加熱ボートに昇華精製されたトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下、Alqという。)を200mg入れて、真空チャンバー内を $1 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。

【0116】次に、TPDを入れた前記抵抗加熱ボートを215~220 $^{\circ}C$ まで加熱して、TPDを蒸着速度0.1~0.3nm/sでITO膜上に堆積させて、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。この際の基板温度は室温であった。次いで、正孔注入層が成膜された透明支持基板を基板ホルダーに固定したまま、Alqを入れたモリブデン製抵抗加熱ボートを275 $^{\circ}C$ まで加熱して、Alqを蒸着速度0.1~0.2nm/sで正孔注入層上に堆積

109

させて、膜厚60nmの発光層を成膜した。この際の基板温度も室温であった。次いで、マグネシウム1gを予め入れておいたモリブデン製抵抗加熱ポートと銀500mgを予め入れておいたモリブデン製抵抗加熱ポートとをそれぞれ加熱し、マグネシウムを約1.5nm/sの蒸着速度で蒸着させ、同時に銀を約0.1nm/sの蒸着速度で蒸着させて、マグネシウムと銀との混合金属からなる膜厚150nmの電極（対向電極）を発光層上に設けた。このようにして、ガラス基板上にITO膜（電極）、正孔注入層、発光層及び対向電極を順次設けてなる積層構造体を得られた。

【0117】次に、この積層構造体の外表面に、該積層構造体の形成に用いた真空蒸着装置と同じ装置を用いて、正孔注入層及び発光層の形成からの一連の真空環境下で、以下の要領で保護層を設けた。まず、蒸着源としてテトラフルオロエチレンとパーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソールとの無定形共重合体粉末〔商品名テフロンAF、デュボン社製〕1.5gを収容したアルミナ製ルツボを予め入れておいたタングステン製バスケットの上方（アルミナ製ルツボの上）に12μmφのステンレス製メッシュをかぶせた。次いで、真空チャンパー内を1×10<sup>-4</sup>Paまで減圧したのち、タングステン製バスケットに通電加熱して蒸着源を455℃に加熱し、積層構造体の外表面上に蒸着速度0.5nm/sで膜厚0.8μm（800nm）のテフロンAF薄膜からなる保護層を設けた。なお、ITO電極を除く各層の膜厚及び蒸着速度は、真空チャンパー内に配置されている水晶振動式膜厚計〔日本真空技術（株）製〕により、蒸着膜の膜厚をモニターしながら制御した。また、得られ\*

第1表

	輝度が初期輝度の1/2 になるまでの時間 (hr)	素子の破壊時間 (hr)
実施例1	1,000	4,500<
比較例1	30	300
比較例2	100	1,000

初期輝度：100cd/m<sup>2</sup>

【0122】第1表から明かなように、本発明の有機EL素子（実施例1）は、比較例1及び2のものに比べて、はるかに長寿命である。

【0123】

【発明の効果】本発明の有機EL素子は、素子の外表面上に保護層を設け、さらにその上に特定の封止膜を設けたものであって、酸素による劣化の進行が大幅に抑制され、寿命が極めて長い特徴を有している。

【図面の簡単な説明】

※

\*た各層の膜厚は触針式膜厚計で測定し、水晶振動式膜厚計の読みと一致することを確認した。

【0118】更に、このようにして保護層が設けられた積層構造体を真空チャンパーから取り出して、該保護層の外側に以下の要領で封止膜を設けた。まず、ポリビニルアルコール（PVA）粉末2重量部、ローズベンガル（RB）0.1重量部、4-メトキシ-α-ナフトール（4MN）0.05重量部及び塩化メチレン7.85重量部を混ぜ合わせて得られた液体1ミリリットルを、保護層が設けられた積層構造体の該保護層上に滴下し、スピコート装置〔ミカサ（株）製〕にて、500rpm、30秒間の条件でスピコートしたのち、8時間風乾し、さらに真空乾燥器〔ヤマト科学（株）製〕の中に入れ、60℃で10時間乾燥させて封止膜を形成させた。この際の膜厚は300nmであった。このようにして得られた有機EL素子について、寿命測定を行い、輝度が初期輝度の1/2になるのに要する時間及び素子の破壊時間を求めた。その結果を第1表に示す。

【0119】比較例1

20 実施例1において、保護層及び封止膜を設けなかったこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、寿命測定を行った。その結果を第1表に示す。

【0120】比較例2

実施例1において、封止膜を設けなかったこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、寿命測定を行った。その結果を第1表に示す。

【0121】

【表1】

※【図1】本発明の有機EL素子の一例の構成図である。

【符号の説明】

- 1：ガラス基板
- 2：透明電極
- 3：正孔輸送層
- 4：有機材料からなるEL層
- 5：対向電極
- 6：保護層
- 7：封止膜



【図1】

